N° d'ordre : 286

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 2999

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise CARALP-AMILHAT

Étude cinétique de la réalisation de l'équilibre et des transferts de chaleur dans les réactions solide - gaz

---

Soutenue le 14 avril 1970, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président*

M. P. BARRET, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon .....

M. P. HAGENMULLER, Professeur ..... *Examinateurs*

M. R. VIALLARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S. .....

M. M. DESTRIAU, Professeur .....

— 1970 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0005

N° d'ordre : 286

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S
A. O. 2999

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise CARALP-AMILHAT

Étude cinétique de la réalisation de l'équilibre et des transferts de chaleur dans les réactions solide - gaz

---

Soutenue le 14 avril 1970, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Professeur	*Président*
M. P. BARRET, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon	*Examinateurs*
M. P. HAGENMULLER, Professeur	
M. R. VIALLARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S.	
M. M. DESTRIAU, Professeur	

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

FACULTE des SCIENCES

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS
M. SCHOELLER
M. AVEL

Professeurs -

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique

M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
Mlle LAFFITTE ..... Physique
M. CLIN ..... Géologie
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. ANDRE ..... Zoologie et physiologie animale
M. SOURISSEAU ..... Chimie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P..... Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. MOYES ..... Géologie
M. N ..... Calcul infinitésimal
M. N ..... Informatique
M. AUROUZE ..... Hydrogéologie

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. DRESS	Mathématiques
M. GARNIER	Biophysique
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

==========

A MES PARENTS

A MON MARI

A NOS FILLES

A V A N T - P R O P O S

Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Président de la Fédération des laboratoires de Chimie Physique de Bordeaux, a bien voulu nous accueillir, il y a quelques années, parmi ses chercheurs après nous avoir initiés à la physico-chimie moderne. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre respectueux attachement et notre profonde gratitude.

Monsieur M. DESTRIAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, nous fit découvrir la cinétique hétérogène et ne cessa de nous faire bénéficier de son aide, de ses encouragements, de ses conseils précieux et avisés. Nous tenons à lui témoigner ici toute notre reconnaissance la plus sincère.

Monsieur P. BARRET, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon a bien voulu juger ce travail. Sensibles à l'honneur qu'il nous fait, nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

Une partie de l'étude développée dans ce mémoire étant issue de travaux effectués au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, nous tenons à remercier ici son Directeur, Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER qui a accepté de participer à ce jury.

Notre gratitude va vers Monsieur R. VIALLARD, Directeur Scientifique, notre parrain auprès du C.N.R.S., qui a bien voulu être membre de notre jury.

Nous tenons à remercier Monsieur MERCIER du Centre de Microscopie Electronique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Dirigé par Monsieur le Professeur CAMBAR, de son aimable collaboration.

Nous remercions enfin tous nos camarades de travail pour l'aide amicale et la sympathie qu'ils nous ont prodiguée et nous n'oublions pas l'ensemble du personnel technique et plus particulièrement Monsieur DUFFOUR, verrier au Centre de Recherche Paul Pascal, grâce auquel ce travail a pu être réalisé.

E T U D E C I N E T I Q U E

DE LA REALISATION DE L'EQUILIBRE ET DES TRANSFERTS DE CHALEUR

DANS LES REACTIONS SOLIDE - GAZ

-=-=-=-=-

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... p 1

PREMIERE PARTIE

RAPPELS THEORIQUES SUR LES REACTIONS Solide A + Gaz G → Solide B

I - REACTIONS CONTROLEES PAR LES PROCESSUS D'INTERFACE..... p 3

A. Loi de PROUT et TOMPKINS..... p 4

B. L'avancement de l'interface contrôle seul la réaction. p 5

C. Influence du processus de germination..... p 6

II - INFLUENCE DES PHENOMENES DE DIFFUSION..... p 7

CONCLUSION..... p 11

DEUXIEME PARTIE

LA REACTION $U + H_2 \rightarrow UH_3$

CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... p 13

I - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'URANIUM ET DE SON HYDRURE p 13

II - EQUILIBRES $U + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows UH_3$..... p 14

III - CINETIQUE DE SYNTHESE DE L'HYDRURE..... p 16

A. Influence de la pression..... p 17

B. Influence de la température..... p 18

CHAPITRE II - LES EQUILIBRES $U-H_2-UH_3$ ET $U-D_2-UD_3$ ..... p 21

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX..... p 21

A. Pressions obtenues dans le sens des températures décroissantes..... p 21

B. Pressions obtenues dans le sens des températures croissantes..... p 21

II - ETUDE DES RESULTATS..... p 23

CHAPITRE III - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'URANIUM $U + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow UH_3$..... p 25

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... p 25

A. Appareillage..... p 25

B. Réactifs..... p 28

II - HYDROGENATION DE L'URANIUM MASSIF - REGIME ISOTHERME..... p 28

A. Mode opératoire..... p 29

B. Résultats expérimentaux..... p 29

C. Evaluation de l'élévation de température au sein de l'échantillon dilué par les billes..... p 33

D. Variation de la vitesse de réaction avec la température..... p 35

E. Paramétrage des courbes cinétiques..... p 37

CONCLUSION..... p 45

III - HYDROGENATION DE L'URANIUM MASSIF - REGIME NON ISOTHERME.. p 45

A. Rappels de quelques travaux concernant des réactions non isothermes..... p 45

B. Passage du régime isotherme au régime non isotherme.. p 47

C. Equation de bilan thermique..... p 50

IV - HYDROGENATION DE L'URANIUM DIVISE - REGIME NON ISOTHERME "CORRIGE"..... p 52

A. Résultats expérimentaux..... p 52

B. Détermination de la température réelle du maximum de vitesse..... p 55

CONCLUSION ..... p 58

CHAPITRE IV - EVOLUTION DE LA SURFACE DE L'URANIUM ET DE SON HYDRURE AU COURS DES HYDROGENATIONS ET DESHYDROGENATIONS SUCCESSIVES A DIFFERENTES TEMPERATURES..... p 59

I - MESURE DES SURFACES - APPAREIL DE B.E.T. SOUS KRYPTON..... p 59

II - HYDROGENATIONS ET DESHYDROGENATIONS - MODE OPERATOIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX..... p 63

III - DISCUSSION..... p 67

CONCLUSION..... p 70

DISCUSSION GENERALE..... p 71

I - CHOIX DES HYPOTHESES DE BASE..... p 71

II - ACCESSIBILITE DE LA SURFACE..... p 72

III - MODELE DE THIELE..... p 73

IV - ETUDE DU PARAMETRE k_2 ..... p 76

V - PASSAGE DE LA VITESSE PAR UN MAXIMUM..... p 78

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE LA SYNTHESE DU FLUOBORATE DE STRONTIUM

$2BF_3 + Sr F_2 \longrightarrow Sr(BF_4)_2$

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... p 81

A. Propriétés physico-chimiques de $Sr F_2$ et $Sr(BF_4)_2$.... p 81

B. Equilibres $2BF_3 + Sr F_2 \rightleftharpoons Sr(BF_4)_2$..... p 81

II - APPAREILLAGE..... p 83

III - REACTIFS..... p 85

IV - ETUDE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX..... p 89

CONCLUSION..... p 97

CONCLUSION..... p 99

BIBLIOGRAPHIE..... p 101

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à l'étude de réactions hétérogènes du type solide + gaz $\rightleftharpoons$ solide dans un domaine de températures et de pressions proches de l'équilibre.

Différents processus interviennent au cours de telles réactions : apparition de la phase nouvelle, croissance de celle-ci au sein du produit initial, apport des réactifs au niveau de la surface de contact entre les phases, échanges thermiques avec le milieu extérieur. Suivant les domaines de températures et de pressions envisagés, suivant aussi la texture du solide considéré, l'un de ces processus pourra être prépondérant et contrôler la cinétique de réaction ou bien plusieurs d'entre eux, dont les vitesses propres sont du même ordre de grandeur, interviendront simultanément. Un certain nombre de lois, maintenant classiques, ont été établies afin de représenter ces différents phénomènes.

Ces lois plus ou moins simples permettent de paramétrer de nombreuses cinétiques dans des conditions relativement éloignées de celle de l'équilibre. Il semble cependant intéressant de déterminer quelle serait l'influence relative de l'approche de l'équilibre sur les constantes de vitesse de chacun des processus, donc sur les relations qui existent entre la "vitesse globale" de la réaction et les différents paramètres, c'est-à-dire finalement sur les lois cinétiques correspondantes.

C'est en vue d'une telle étude que nous nous sommes intéressés au système uranium-hydrogène-hydrure d'uranium. En effet, si de nombreux travaux cinétiques peuvent être cités à son sujet, très peu d'entre eux ont été réalisés au voisinage de l'équilibre. De plus, la plupart des résultats concernent le métal massif. Nous avons donc envisagé, de façon comparative, la réactivité du métal massif et celle du métal pulvérulent,

malgré les difficultés expérimentales et théoriques dans ce dernier cas, afin de voir quelle était l'influence d'une modification de la texture de l'échantillon sur la cinétique de réaction.

La réaction équilibrée de synthèse du fluoborate de strontium nous a paru ensuite intéressante à la fois par la bonne définition des phases en présence et par le domaine de température et de pression dans lequel elle est reversible. Par ailleurs, nous envisagions alors un système totalement différent du précédent par la nature des composés mis en jeu. Les processus intervenant pouvaient être différents et la comparaison des résultats intéressante.

Le plan de notre travail est donc le suivant :

Dans une première partie, nous rappelons quelles sont les bases théoriques d'une étude cinétique de réaction hétérogène du type solide + gaz $\rightleftharpoons$ solide.

La réaction d'hydrogénation de l'uranium $U + \frac{3}{2} H_2 \longrightarrow UH_3$ fait l'objet de la seconde partie. Après avoir résumé les diverses données bibliographiques, nous étudierons l'équilibre entre les phases uranium-hydrogène-hydrure d'uranium. Nous exposerons ensuite une étude comparative de la cinétique de réaction de l'hydrogène sur l'uranium massif puis sur l'uranium divisé. Une importante partie de ce travail est consacrée à l'étude des phénomènes thermiques "surtempératures" se produisant lors de cette réaction exothermique.

Enfin, dans un dernier point, nous présentons les résultats obtenus pour la réaction de synthèse du fluoborate de strontium suivant l'équation : $Sr F_2 + 2 BF_3 \longrightarrow Sr(BF_4)_2$.

- P R E M I E R E P A R T I E -

RAPPELS THEORIQUES SUR LES REACTIONS

SOLIDE A + GAZ G ⟶ SOLIDE B

-=-=-=-=-=-

Les réactions hétérogènes, dans leur ensemble et, plus particulièrement, les réactions solide-gaz, sont essentiellement caractérisées par l'existence d'un front de réaction, zone de contact entre les phases, au niveau duquel s'effectue la "commutation" des valences. Cette zone, lorsqu'elle se réduit à une surface très mince, est appelée interface réactionnel. Pour que la réaction se produise, les espèces chimiques doivent atteindre cette zone par diffusion à travers les différentes phases. Les réactions hétérogènes solide-gaz sont donc sous la dépendance non seulement de la réaction chimique proprement dite mais encore des divers transports de matière. Suivant les valeurs relatives de leurs vitesses propres, ce sont soit l'un ou l'autre de ces deux processus, soit les deux à la fois, qui déterminent l'allure de la réaction. Certains auteurs se sont attachés à isoler l'acte chimique des phénomènes diffusionnels et ceci par un choix judicieux des conditions expérimentales : pression, température, caractéristiques de l'appareillage, granulométrie et texture du solide. Ils favorisent ainsi, au maximum, les diffusions. La vitesse de réaction n'est alors contrôlée que par le phénomène chimique. D'autres, par contre, envisagent le problème différemment, considérant à la fois les réactions aux interfaces et les diffusions possibles des espèces chimiques.

Nous envisagerons donc, dans un premier point, les réactions contrôlées uniquement par les processus d'interface . Dans une seconde partie, nous étudierons celles pour lesquelles, une couche protectrice de B étant rapidement formée, la diffusion des espèces chimiques à travers celle-ci peut être le phénomène régulateur.

I - REACTIONS CONTROLEES PAR LES PROCESSUS D'INTERFACE

L'allure de la réaction est alors fixée par les vitesses relatives des deux processus compétitifs suivants : d'une part la germination, c'est-à-dire l'apparition ponctuelle du produit de la réaction et donc la formation de l'interface et, d'autre part, l'avancement de celui-ci.

Les germes se forment souvent en des sites privilégiés : impuretés, affleurements de dislocations et, plus généralement, défauts de

réseau que l'on appelle germes potentiels. Ils peuvent aussi se développer à partir d'un film de gaz adsorbé sur le solide initial comme un cristal au sein d'une solution sursaturée et ceci d'autant plus facilement que la pression de G est plus grande.

A. Loi de PROUT et TOMPKINS

Envisageons une réaction contrôlée par un processus de germination en chaîne. Chaque germe en se développant donne naissance à d'autres germes. On peut envisager cela de la façon suivante : la croissance des germes fait éclater le solide et renouvelle ainsi la surface où de nouveaux germes peuvent se développer. Simultanément, il y a ingestion des sites potentiels par les germes déjà formés. L'allure des courbes donnant l'avancement ξ de la réaction en fonction du temps est alors sigmoïde. Soit N_o le nombre de germes potentiels et N le nombre de germes à l'instant t, ξ étant le degré d'avancement de la réaction, la vitesse de réaction $\frac{d\xi}{dt}$ est supposée proportionnelle au nombre de germes présents :

$$\frac{d\xi}{dt} = k\ N$$

Par ailleurs, la vitesse de formation de ces germes, dépendant du nombre de sites potentiels N_o, est considérée comme donnée par la relation :

$$\frac{dN}{dt} = k_1\ N_o + k_2\ N - k_3\ N$$

k_2 étant un coefficient de ramification et k_3 un coefficient d'interruption des chaînes. Le développement du calcul, en négligeant le premier terme, conduit à l'expression :

$$\frac{d\xi}{dt} = k\xi\ (1 - \frac{\xi}{2\xi_i}) \qquad (1)$$

dans laquelle ξ_i est le degré d'avancement correspondant au point d'inflexion de la courbe $\xi = f(t)$. Cette loi, obtenue en négligeant le terme $k_1\ N_o$, ne peut convenir au début de la réaction.

En intégrant l'expression (1), on obtient l'équation :

$$\log \frac{\xi}{1 - \frac{\xi}{2\xi_i}} = kt + C$$

qui est la loi de PROUT et TOMPKINS (1).

Dans les deux paragraphes suivants, nous exposerons essentiellement les travaux de DELMON.

B. L'avancement de l'interface contrôle seul la réaction

Il y a alors attaque uniforme ou quasi-uniforme de toute la surface de l'échantillon. Celle-ci peut être spontanément réactive, ou un interface continu a été créé artificiellement au préalable, ou encore les germes apparaissant très nombreux très rapidement, forment presque instantanément un interface continu. La vitesse totale de la réaction est proportionnelle à l'étendue S_i de l'interface :

$$V_t = k_i S_i$$

k_i, vitesse interfaciale spécifique, dépend du solide, de la pression du gaz, de la température.

DELMON (2) pose les hypothèses suivantes : la vitesse interfaciale spécifique est la même en tout point du solide et indépendante de l'avancement de la réaction. Les grains du solide A sont de forme géométrique simple caractérisée par : la plus petite des trois demi-dimensions a_o et λ et μ deux paramètres tels que :

$$b_o = a_o + \lambda a_o$$

$$c_o = a_o + \mu a_o$$

b_o et c_o étant les deux autres demi-dimensions.

Il obtient ainsi l'équation théorique reliant l'avancement de la réaction à ces paramètres :

$$\xi = f(\tau, \lambda, \mu)$$

dans laquelle τ temps réduit $= \frac{k_i}{a_o} t$ est le rapport du temps courant au temps nécessaire pour atteindre la fin de la réaction. DELMON établit ainsi les formules décrivant la réaction d'échantillons composés de grains de différentes granulométries. Dans le cas de l'attaque d'un seul grain, l'équation devient :

$$1 - \xi = \frac{(1 - \tau)^3 + (1 - \tau)^2 (\lambda + \mu) + (1 - \tau) \lambda\mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda\mu} \qquad (2)$$

On retrouve le cas de l'attaque d'un grain sphérique isotrope pour :

$$\lambda = \mu = 0$$

$$(1 - \xi) = (1 - \tau)^3$$

donnant :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{3k_i}{a_o} (1 - \xi)^{2/3} \qquad (3)$$

C'est la loi classique de vitesse "d'ordre" 2/3 par rapport à la masse.

Pour plusieurs types de répartitions granulométriques, il trace a priori les courbes $\xi = f(\tau)$ et obtient ainsi différents abaques auxquels il peut comparer les courbes expérimentales.

Comme il est souvent difficile d'atteindre expérimentalement le temps de fin de réaction, DELMON donne aussi les abaques :

$$\xi = f\left(\frac{t}{t_{0,9}}\right)$$

$t_{0,9}$ = temps nécessaire pour atteindre $\xi = 0,9$.

Pour chacun d'eux, il indique les valeurs $\tau_{0,9}$ prises par le temps réduit τ lorsque $\xi = 0,9$, calculées à partir d'équations analogues à (2). On peut ainsi, connaissant approximativement la granulométrie de l'échantillon, vérifier que la réaction est bien du type envisagé ou, inversement, déterminer approximativement la granulométrie de l'échantillon. Si on connait a_o, on peut évaluer la vitesse interfaciale spécifique k_1. En effet :

$$\tau_{0,9} = \frac{k_i}{a_o} t_{0,9}$$

$\tau_{0,9}$ est connu a priori par les calculs, $t_{0,9}$ est obtenu expérimentalement.

Nous venons d'envisager le cas simple où les grains du réactif sont recouverts de façon quasi-instantanée par un interface réactionnel mais généralement les deux processus de germination et d'avancement interviennent, parfois en se superposant, pour déterminer l'allure de la réaction.

C. INFLUENCE DU PROCESSUS DE GERMINATION

DELMON (3) part des hypothèses suivantes : les grains du solide A sont de forme géométrique simple ; la formation des germes peut se faire soit à partir de germes potentiels, soit avec une probabilité uniforme sur toute la surface ; la vitesse de croissance des germes k_i est constante dans le temps et la même en tout point de l'interface. En faisant appel à un raisonnement dû à MAMPEL (4), on calcule le degré d'avancement en fonction du temps, c'est-à-dire la quantité de solide

transformé par les germes grossissants, en tenant compte de l'ingestion de sites potentiels et de recouvrements possibles des germes entre eux. On obtient alors une forme générale de l'équation $\xi = f(\tau)$. A partir de cette équation, on peut calculer l'évolution de la réaction pour différentes lois d'apparition des germes. Deux cas sont développés : la germination est instantanée, tous les germes apparaissent simultanément, la germination se fait à vitesse constante.

1°) Germination instantanée

Il s'introduit dans l'équation $\xi = f(\tau)$ un paramètre $B_{S(i)}$ (grains sphériques, germination instantanée) quart du nombre moyen de germes présents sur chaque sphère

$$B_{S(i)} = \Pi \nu_o a_o^2$$

ν_o : nombre de germes potentiels par unité de surface.

Des abaques sont tracés donnant $\xi = f(\tau)$ pour différentes valeurs de $B_{S(i)}$. De la même façon que précédemment, on leur compare les courbes expérimentales.

2°) Germination à vitesse constante

Les phénomènes de germination et d'interface se superposent. Il s'introduit le paramètre $A_{S(o)}$ (grains sphériques, germination à vitesse constante donc d'ordre zéro).

$$A_{S(o)} = \frac{4\Pi a_o^3}{k_i} k_{go}$$

k_{go} : vitesse d'apparition des germes, ramenée à l'unité de surface.

$A_{S(o)}$ représente le nombre fictif de germes apparaissant en moyenne sur chaque sphère pendant le temps $\frac{a_o}{k_i}$ nécessaire pour qu'un germe né sur la surface atteigne le centre de la sphère.

On obtient une équation $\xi = f(\tau)$ rappelant celle de MAMPEL. La méthode de travail est la même que précédemment, mais il faut de plus séparer k_i et k_{go}.

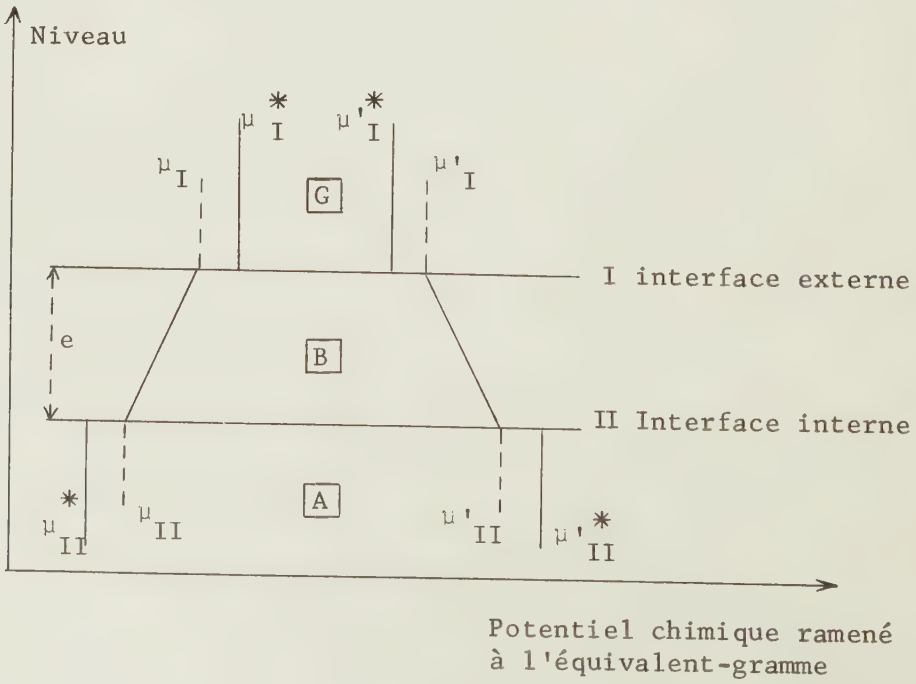
II - INFLUENCE DES PHENOMENES DE DIFFUSION

Dans le paragraphe précédent, les phénomènes de diffusion ont été a priori supposés négligeables. Dans la pratique, il n'en est pas toujours ainsi et les réactions peuvent être contrôlées par les diffu-

uniforme conduisant à la formation quasi instantanée d'une couche protectrice du composé B, VALENSI (5)(6) considère alors que l'avancement de la réaction résulte de la synchronisation des trois phénomènes suivants :

- la réaction interfaciale externe à l'interface gaz G - Solide B
- la réaction interfaciale interne à l'interface solide B - Solide A
- la diffusion entre les deux interfaces dans l'épaisseur du produit B.

Si ce dernier est pratiquement stoechiométrique, il n'y a pas d'accumulation locale de G ou A ; il s'établit un régime stationnaire et ces trois phénomènes ont alors la même vitesse. On suppose, d'autre part, soit que les équilibres interfaciaux sont réalisés, soit que l'on en est suffisamment peu éloigné pour pouvoir, en raisonnant dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, admettre la proportionnalité des "flux" aux "forces" qui les provoquent. Dans ce cas, le flux est la vitesse commune des phénomènes synchrones indiqués ci-dessus $\frac{dQ}{dt}$, Q étant la quantité de produit ramenée à l'équivalent-gramme ; les "forces" sont les différences de potentiel chimique ramenées à l'équivalent. La figure 1 représente les potentiels chimiques en cours de réaction à différents niveaux.



- FIGURE 1 -

On note μ le potentiel chimique du gaz et μ' celui du métal et on écrit :

1°) pour la réaction interfaciale externe

$$\frac{dQ}{dt} = k_I \, S_I (\mu^*_I - \mu_I) \qquad (4)$$

$\mu^*_I - \mu_I$ étant la différence du potentiel chimique de G de part et d'autre de l'interface externe I.

S_I : aire de l'interface externe supposée constante pendant le temps dt

2°) pour la réaction interfaciale interne

$$\frac{dQ}{dt} = k_{II} \, S_{II} (\mu'^*_{II} - \mu'_{II})$$

$\mu'^*_{II} - \mu'_{II}$ étant la différence de potentiel chimique de A de part et d'autre de l'interface interne.

La relation de GIBBS-DUHEM permet d'écrire ici :

$$d\mu_{II} + d\mu'_{II} = 0$$

soit :
$$\frac{dQ}{dt} = k_{II} \, S_{II} (\mu_{II} - \mu^*_{II}) \qquad (5)$$

$\mu_{II} - \mu^*_{II}$: différence de potentiel chimique de G de part et d'autre de l'interface interne.

3°) Pour la diffusion

$$\frac{dQ}{dt} = k_D \, S \, \frac{d\mu}{dx}$$

Remarquons qu'il y a autant d'expressions de ce type que de niveaux équipotentiels à l'intérieur du composé B, S étant l'aire d'une surface équipotentielle quelconque. On utilise alors une valeur moyenne de k_D et l'expression s'écrit :

$$\frac{dQ}{dt} = \bar{k}_D \, \frac{1}{\int_{II}^{I} \frac{dx}{S}} (\mu_I - \mu_{II}) = \bar{k}_D \, C (\mu_I - \mu_{II}) \qquad (6)$$

C étant un facteur que l'on calcule pour chaque forme d'échantillon. Des trois expressions (4), (5), (6), on tire :

$$\mu^*_I - \mu^*_{II} = \left(\frac{1}{k_I \, S_I} + \frac{1}{k_{II} \, S_{II}} + \frac{1}{\bar{k}_D C} \right) \frac{dQ}{dt} \qquad (7)$$

Soit, en considérant la "lenteur" $\frac{dt}{dQ}$:

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{k_I(\mu^*_I - \mu^*_{II})S_I} + \frac{1}{k_2(\mu^*_I - \mu^*_{II})S_{II}} \frac{1}{\bar{k}_D(\mu^*_I - \mu^*_{II})C}$$

Dans des conditions physiques données $\mu^*_I - \mu^*_{II}$ étant constant, l'expression prend la forme générale, dite loi des lenteurs.

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{K_I S_I} + \frac{1}{K_{II} S_{II}} + \frac{1}{\bar{K}_D C}$$

K_I et K_{II} sont les constantes des réactions interfaciales externes et internes

$\bar{K}_D$: constante de diffusion.

"La lenteur du phénomène global est la somme des lenteurs qu'aurait respectivement chacun des phénomènes partiels, s'il était seul régulateur" (5), (6).

Supposons K_I et K_{II} très grands par rapport à $\bar{K}_D$, le phénomène régulateur est la diffusion, l'expression devenant :

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{\bar{K}_D C}$$

qui, intégrée, donne pour un échantillon sphérique l'expression classique de VALENSI reliant ξ au temps t.

$$F(\xi) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - \xi)^{2/3} - \frac{1}{\Delta - 1}\left[1 + (\Delta - 1)\right]^{2/3} = \frac{2\bar{K}_D V_o}{a_o^2} t$$

Δ coefficient de PILLING et BEDWORTH (7), rapport des volumes équivalents respectifs du solide B et du solide A.

V_o volume initial du solide A

a_o rayon des grains du solide A.

A partir des valeurs expérimentales, on peut tracer $F(\xi) = f(t)$. Si la variation est linéaire, on peut penser que la diffusion est le processus régulateur.

Si par contre, K_I et $\bar{K}_D$ sont très grands par rapport à K_{II}, la réaction interfaciale interne est seule régulatrice, ce cas se ramène à celui envisagé en (I, B). L'intégration de $\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{K_{II} S_{II}}$ pour un grain

sphérique conduit effectivement à une loi de vitesse "d'ordre 2/3" par rapport à la masse.

Le cas de K_{II} et $\bar{K}_D$, très grands par rapport à K_I, correspondant à une réaction contrôlée par la réaction interfaciale externe, conduit à l'expression reliant ξ au temps :

$$F(\xi) = \left[1 + (\Delta - 1)\xi\right]^{1/3} - 1 = \frac{K_I \, V_o(\Delta - 1)}{r_o} t$$

Nous pouvons rapprocher de cette étude thermodynamique les travaux de BESSON et coll. (8) qui ont envisagé ce même problème d'une façon cinétique plus classique. Se plaçant dans le même cas : formation quasi-instantanée d'une couche protectrice, ils envisagent, outre les trois processus indiqués précédemment, l'influence de l'adsorption du gaz au niveau de l'interface externe. Ils expriment la vitesse de chaque réaction interfaciale supposée reversible comme la résultante des vitesses des deux processus mono ou bimoléculaires opposés correspondants. Ceci permet d'écrire la variation des concentrations soit en molécules adsorbées, soit en particules diffusantes au niveau de chaque interface. Cette variation est nulle en régime stationnaire. En supposant alors que les constantes de vitesse de tous les processus, sauf un, sont infinies, on obtient la loi de cinétique et la loi de pression du régime correspondant qui est qualifié de régime pur.

BESSON et ses collaborateurs indiquent que, dans les cas des régimes de sorption, réaction externe, réaction interne, la loi cinétique est linéaire, la vitesse est constante si la pression est constante. Le régime de diffusion est caractérisé par une loi cinétique parabolique. Ceci suppose un échantillon plan, les aires des interfaces restant constantes au cours de la réaction. L'influence de la pression sera, suivant les cas, linéaire, homographique ou nulle. Notons que différents cas sont envisagés suivant la nature de la particule diffusante (cation ou anion).

BARRET a montré qu'il était possible, à partir de cette formulation cinétique, de retrouver la "loi des lenteurs" énoncée par VALENSI. Se plaçant dans le cas d'un échantillon sphérique, il retrouve une équation de même forme que celle donnée par VALENSI ; les constantes de vitesses interfaciales et de diffusion étant alors explicitées en fonction de la pression et de la température.

CONCLUSION

Nous avons, dans les paragraphes précédents, caractérisé les différents régimes d'attaque d'un solide par un gaz. En modifiant la température de la réaction, la pression du gaz, la texture du solide initial, il est possible de faire évoluer la cinétique d'une réaction d'un régime à un autre. BARRET (10) a ainsi récemment défini deux types de changement de régime.

Les changements de régime dits de première espèce peuvent se produire lorsque, la vitesse de germination étant beaucoup plus grande que celle de croissance, une modification de l'un des paramètres que nous venons d'énumérer ne modifie pas sensiblement leur rapport. Il y a alors toujours formation quasi-instantanée d'un interface continu et l'attaque du solide peut évoluer, par exemple, d'un régime de diffusion à un régime de réaction interfaciale interne ou externe. Dans ce cas, l'allure des courbes $\xi = f(t)$ de parabolique devient linéaire si l'échantillon est plan. La structure morphologique de la couche protectrice ne subit pas de transformation importante.

Par contre, si la modification d'un des paramètres de la réaction entraîne une diminution importante du rapport de la vitesse de germination à celle de croissance du germe, il se produira un changement de régime dit de deuxième espèce. Les courbes $\xi = f(t)$, d'allure parabolique ou linéaire, prennent une forme sigmoïde caractéristique de la superposition des phénomènes de formation et croissance des germes. La morphologie du solide formé est alors fortement modifiée.

L'étude des courbes $\xi = f(t)$ devrait donc permettre de définir la nature du ou des processus régulateurs dans le domaine envisagé. L'évolution de l'allure de ces mêmes courbes en fonction des différents paramètres devrait mettre en évidence le passage d'un régime à l'autre et l'éventuelle compétition des processus dans les régimes intermédiaires.

--- oOo ---

- D E U X I E M E P A R T I E -

LA REACTION $U + H_2 \longrightarrow UH_3$

-=-=-=-=-=-

- CHAPITRE I -

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

--- oOo ---

En 1912, SIEVERT et BERGNER (11) signalent la réaction de l'hydrogène sur l'uranium métallique. DRIGGS (12), en 1931, donne une méthode de préparation de l'hydrure d'uranium, mais c'est vers 1940 que les chercheurs américains du MANHATTAN PROJECT, essentiellement F.H. SPEDDING (13) et ses collaborateurs développent une étude à la fois cinétique et thermodynamique du système uranium-hydrogène. Ces travaux furent par la suite poursuivis et approfondis par de nombreux auteurs. Avant de résumer les divers résultats obtenus par ceux-ci, nous indiquerons rapidement les propriétés physico-chimiques de l'uranium et de son hydrure.

I - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'URANIUM ET DE SON HYDRURE

1°) Physico-chimie de l'uranium

L'uranium existe sous trois variétés allotropiques α, β, γ. La phase α stable jusqu'à 665°C est orthorombique (14), ses paramètres étant à 25°C : a = 2,854 Å, b = 5,869 Å, c = 4,951 Å.

Chaque uranium est entouré de 12 voisins dont les plus proches sont à 2,71 Å et les plus éloignés à 3,36 Å. Sa masse volumique expérimentale est 18,9 $g.cm^{-3}$. L'hydrogène est légèrement soluble dans l'uranium. Sa solubilité, très faible à température inférieure à 400°C (15), augmente avec la température. Il diffuse aisément dans l'uranium (16).

2°) Physico-chimie de l'hydrure d'uranium

On connait deux variétés allotropiques de cet hydrure : à basse température une variété α métastable mise en évidence simultanément par MULFORD et coll. (17), CAILLAT et coll. (18), aux températures supérieures la variété β stable. La structure de UH_3 a été entièrement établie par RUNDLE (19)(20). Le réseau est cubique, totalement différent de celui de l'uranium avec a = 6,63 Å. La plus courte distance entre atomes d'U est 3,316 Å. La position des hydrogènes a été déterminée par diffraction des neutrons (20) : chaque atome d'hydrogène se trouve au centre d'un tétraèdre déformé d'atome d'U, la distance U-H étant 2,32 Å.

La masse volumique de l'hydrure mesurée à l'hélium est 10,95 $g.cm^{-3}$. Il se présente sous forme d'une poudre grise réagissant violemment à l'air. Son réseau est de type à la fois ionique (21) et métallique. UH_3 est conducteur, sa conductivité est du même ordre de grandeur que celle du métal.

L'hydrure est légèrement sous-stoechiométrique en hydrogène ; sa formule s'écrit UH_{3-x}, x augmentant quand la température croît (22), (23), (15), (24), (25). Cette sous-stoechiométrie due à des lacunes d'hydrogène et non à des atomes d'uranium interstitiels (22), n'est mesurable qu'à partir de 250°C environ (15).

II - EQUILIBRE $U + \frac{3}{2} H_2 \leftrightarrows UH_3$

Dans le domaine d'équilibre monovariant entre les deux phases solides - solution solide d'uranium saturée en hydrogène, hydrure d'uranium UH_{3-x} - et l'hydrogène gazeux, la pression d'équilibre P_e ne dépend que de la température.

Les variations de la pression d'équilibre en fonction de la température ont été mesurées par de nombreux auteurs (13) (16) (26) (27) (28) (29), dans un domaine de température allant de 200°C à 650°C, les résultats obtenus sont cohérents.

En faisant la moyenne des différents résultats, on obtient la droite d'équation :

$$\log P_{e(mmHg)} = - \frac{4.470}{T(°K)} + 9,24 \qquad (1)$$

L'équilibre entre uranium-hydrure d'uranium-hydrogène s'écrit en négligeant la sous-stoechiométrie :

$$U + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons UH_3$$

La constante d'équilibre est donc :

$$K_p = (P_e)^{-\frac{3}{2}}$$

La relation $\frac{\partial}{\partial T} \text{Log } K_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ donne alors :

$$\frac{\partial}{\partial T} \text{Log } P_e = -\frac{2}{3} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad (2)$$

En intégrant (2), en supposant que ΔH° varie peu avec T, et en identifiant à (1), on obtient :

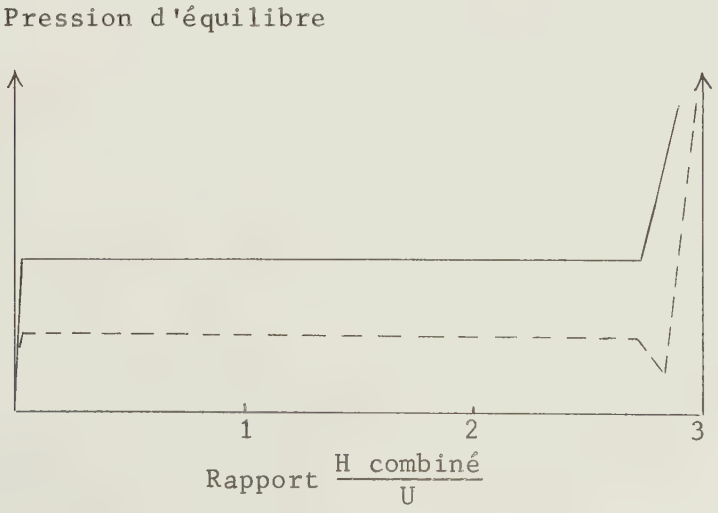
$$\Delta H^\circ = -30{,}8 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

La réaction de formation de l'hydrure d'uranium est donc exothermique, l'enthalpie de formation étant de 30,8 kcal.mole^{-1}. Cette valeur est en bon accord avec les mesures calorimétriques (30) donnant $\Delta H = -30{,}35$ kcal.mole^{-1}.

De la même façon, on obtient, pour la formation UD_3, calorimétriquement (30) $\Delta H = -31{,}02$ kcal.mole^{-1} et, à partir des mesures des pressions d'équilibre (29), $\Delta H^\circ = -30{,}9$ kcal.mole^{-1}.

- Isothermes d'hydruration

Un isotherme d'hydruration est tracé en mettant en contact des quantités connues d'hydrogène et d'uranium et en mesurant la pression finale obtenue. La figure 2 représente schématiquement un tel isotherme.



- FIGURE 2 -

Cet isotherme présente trois branches :

- une branche ascendante correspondant à la solubilité de l'hydrogène dans l'uranium. Pour des températures inférieures à 400°C, la solubilité étant très faible, cette branche est pratiquement confondue avec l'axe des ordonnées.

- un palier horizontal correspondant à l'équilibre monovariant, l'extrémité de ce palier, du côté des fortes concentrations en hydrogène, donnant la composition de l'hydrure UH_{3-x} sous-stoéchiométrique à la température considérée.

- une partie ascendante correspondant à la saturation en hydrogène de l'hydrure UH_{3-x}.

De tels diagrammes sont donnés par SPEDDING et coll. (13), WICKE et OTTO (29) et CHEVALLIER (24) à différentes températures.

Les auteurs des références (13) et (29) signalent un effet d'hystérésis entre l'isotherme obtenu dans le sens de la synthèse de l'hydrure tel que nous venons de le détailler et celui obtenu en partant de l'hydrure et en prélevant des quantités connues d'hydrogène. Cet isotherme de décomposition est schématisé sur la figure 2 par la courbe en pointillés. Il présente un minimum très reproductible du côté des fortes teneurs en hydrogène. WICKE l'attribue au fait que les germes d'uranium ne peuvent se former qu'au sein de solutions sursaturées d'uranium ou de lacunes d'hydrogène dans l'hydrure. Comme nous le voyons sur la figure 2, la pression d'équilibre correspondant au palier horizontal de l'isotherme de décomposition est inférieure à celle de l'isotherme de formation. La différence ΔP, de l'ordre de 9 mm Hg pour $\Theta = 357°C$ (13) atteindrait 290 mmHg à $\Theta = 369°C$ (29). Cette dernière valeur étant obtenue en attendant relativement peu (une dizaine d'heures) que la pression atteigne sa valeur limite finale. WICKE et OTTO (30) attribuent ce phénomène d'hystérésis aux tensions mécaniques dues aux variations de volume correspondant à la réaction.

III - CINETIQUE DE SYNTHESE DE L'HYDRURE

Les premières mesures cinétiques ont été publiées par SPEDDING et coll. (13). Dans ce travail assez empirique, les auteurs

après avoir constaté un effet isotopique important - la vitesse de deutériation est le quart de la vitesse d'hydrogénation - essaient d'en tirer un procédé de séparation des isotopes de l'hydrogène. BURKE et SMITH (31) étudient ensuite qualitativement l'influence de la température sur la vitesse de réaction. Par la suite, ALBRECHT et MALLETT (32) (33), ADDA (34), WICKE et OTTO (29) et GALKINE et coll. (35) développent des études cinétiques plus complètes. Nous exposerons ces différents travaux en les groupant sous deux rubriques différentes : influence de la pression d'une part et de la température d'autre part sur la vitesse de réaction. Dans les deux cas, nous envisagerons la réaction du métal massif et celle du métal pulvérulent.

A. INFLUENCE DE LA PRESSION

La vitesse de réaction est mesurée soit à volume constant par variation de pression, soit à pression constante par variation de volume.

a) Cas du métal massif

La plupart des auteurs (13) (31) (34) signalent une période d'induction dépendant de la pureté de l'hydrogène utilisé et de l'état de surface du métal.

ALBRECHT et MALLETT (32) obtiennent des courbes cinétiques - hydrogène absorbé par cm^2 de surface initiale en fonction du temps - présentant une partie linéaire après une période d'induction plus ou moins importante ; ce type de courbe est aussi donné par ADDA (34). Ils traduisent l'influence de la pression dans un domaine de température allant de 100°C à 250°C par l'expression :

$$\frac{dn}{dt} = kP^{3/4}$$

$\frac{dn}{dt}$ étant la pente de la partie linéaire des courbes cinétiques.

WICKE et OTTO (29) se placent dans un domaine de température allant de 0°C à 100°C après avoir amorcé la réaction à 200°C. La variation de la vitesse de réaction avec la pression est alors bien représentée par l'équation :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{a\ b\ \sqrt{P}}{b + a\ \sqrt{P}}$$

L'étape déterminante de la réaction serait la chimisorption dissociative de l'hydrogène à l'interface hydrure-métal. a et b sont des fonctions de la température :

$$a(T) = 6,3\ e^{-\frac{6000}{RT}}$$

$$b(T) = 3,0.10^{4}\ e^{-\frac{9700}{RT}}$$

Les auteurs notent cependant que, pour des pressions relativement faibles, $a\sqrt{p}$ étant petit devant b, $\frac{dn}{dt} \simeq a\ P^{\frac{1}{2}}$; expression assez proche de celle de ALBRECHT et MALLET.

Plus récemment, GALKINE et coll. (35) proposent la loi grossière $v = kP^{0,6}$, v étant la variation totale de masse de l'échantillon divisée par la durée de la réaction et ramenée au cm^2 de surface moyenne.

b) Cas du métal divisé

Selon SPEDDING et coll. (20), la vitesse à 357°C suit la loi $-\frac{dP}{dt} = k\ (P-P_e)^{5/2}$. Une série de mesures faites par WICKE et OTTO (29) à - 78°C leur permet de retrouver sensiblement la loi :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{a\ b\ \sqrt{P}}{b + a\ \sqrt{P}}$$

B. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

a) Cas du métal massif

Tous les auteurs s'accordent pour signaler la présence d'un maximum de vitesse, soit vers 225°C sous une pression de 585 mm (31), soit 215°C sous une pression de 200 mmHg (32) ou encore 240°C sous 760 mmHg (35) variant entre 200°C et 300°C pour $P - P_o$ allant de 70 à 430 mmHg (33). Cependant, la plupart des lois de vitesse proposées par ces auteurs ne permettent pas de le prévoir.

ALBRECHT et MALLETT (32) paramètrent leurs courbes cinétiques de part et d'autre du maximum et obtiennent ainsi une énergie d'activation négative, sans signification physique pour les températures supérieures à celle du maximum. L'équation de vitesse donnée par WICKE et OTTO (29) n'est valable que pour des températures allant jusqu'à 100°C. Les mesures faites par ceux-ci pour des températures

supérieures montrent l'existence de ce maximum, mais aucune loi de vitesse n'est proposée dans ce domaine. Plus récemment GALKINE et coll. (35) indiquent que la vitesse suit la loi d'Arrhénius entre 180°C et 240°C, l'énergie d'activation étant alors 2,24 kcal.mole^{-1}. Seul ADDA (34), en représentant la vitesse globale de réaction par la différence entre les vitesses V_1 et V_2 de synthèse et décomposition de l'hydrure, donne une loi prévoyant l'existence d'un maximum.

b) Cas du métal divisé

A notre connaissance, aucune étude systématique de l'influence de la température sur l'hydrogénation de l'uranium divisé ne peut être signalée.

--- oOo ---

- CHAPITRE II -

LES EQUILIBRES $U-H_2-UH_3$ ET $U-D_2-UD_3$

--- oOo ---

L'étude des équilibres $U + \frac{3}{2} H_2 \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} UH_3$ et $U + \frac{3}{2} D_2 \overset{1}{\underset{2}{\rightleftharpoons}} UD_3$ a été réalisée sur du métal divisé afin de favoriser au mieux la réalisation de l'équilibre. La masse était telle qu'il ne se produise pas de dissolution de H dans U ou dans UH_3 (15) et (25). Deux séries de mesures ont été effectuées : l'une dans le sens des températures croissantes et l'autre dans celui des températures décroissantes.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. PRESSIONS OBTENUES DANS LE SENS DES TEMPERATURES DECROISSANTES (sens 1).

L'échantillon d'uranium placé dans la cellule est mis en présence d'hydrogène ou de deutérium. Puis on abaisse progressivement la température. La réaction hydrogène-métal ou deutérium-métal se produit. On atteint ainsi pour une température Θ donnée une pression finale P. Les variations de P en fonction de Θ sont données sur la figure 3 par la courbe 1 pour le système $U-H_2-UH_3$ et 1' pour le système $U-D_2-UD_3$; les pressions ont donc été obtenues par synthèse de UH_3 ou UD_3 à partir de U et H_2 ou U et D_2.

B. PRESSIONS OBTENUES DANS LE SENS DES TEMPERATURES CROISSANTES (sens 2).

L'échantillon d'hydrure ou de deutérure préparé dans la cellule est chauffé progressivement, il se décompose. Pour une tempé-

Figure 3

rature donnée, on note alors la pression finale P obtenue. Les variations de cette pression P en fonction de la température θ sont données sur la figure 3 par la courbe 2 pour le système $U-H_2-UH_3$ et 2' pour le système $U-D_2-UD_3$; les pressions ont donc été obtenues par décomposition de UH_3 ou UD_3.

Dans tout le domaine étudié, les pressions trouvées sont légèrement inférieures à celles mentionnées dans la littérature (13), (15) et (29). Nous attribuons cet écart à une différence dans la définition de la température de la cellule, le manque de précision pouvant provenir de l'existence d'un gradient de température dans l'échantillon et du positionnement de la soudure du thermocouple. Cependant, nous retrouvons, comme indiqué dans la figure 3, que pour une température donnée, la pression d'équilibre est pour UD_3 plus élevée que pour UH_3.

II - ETUDE DES RESULTATS

Nous constatons, sur la figure 3, que les valeurs de P obtenues dans le sens de la synthèse sont supérieures à celles trouvées dans le sens de la décomposition et ceci après avoir attendu plusieurs jours la réalisation de l'équilibre pour certains points. Nous retrouvons donc le phénomène déjà signalé dans la littérature à 357°C par SPEDDING (13) et à 369°C par WICKE et OTTO (29).

Si le système étudié ne comprend que trois phases en équilibre, il est monovariant. Or, la figure 3 montre que la pression finale atteinte dépend à la fois de la température et du sens dans lequel on opère. Il faut donc penser que, pour une température θ bien définie, le système auquel on aboutit n'est pas le même suivant que l'on suit la synthèse de l'hydrure ou sa décomposition. Reprenant alors une idée de DE HARTOULARI et DUFOUR (36), nous pouvons supposer que la phase nouvelle, hydrure dans un cas, uranium dans l'autre, apparaît sous une forme désordonnée instable, évoluant vers une forme stable avec une vitesse variant avec la température et la pression.

Lorsque la température est suffisante, quel que soit le sens de la réaction, l'évolution de la phase désordonnée vers la phase ordonnée, est très rapide, seule apparaît finalement la phase stable et on trouve une valeur unique de P_e. Par contre, pour des températures plus basses, le système pourrait atteindre un état de pseudo-équilibre

dans lequel existerait une phase désordonnée : UH_3 ou U suivant le sens de la réaction, qui évoluerait à vitesse très lente vers son état ordonné.

Il est difficile de savoir si les deux pressions finales obtenues à une même température, correspondent toutes deux à un état de pseudo-équilibre, dans ce cas, aucune d'entre elles ne serait la vraie pression d'équilibre ou, si l'une d'entre elles est la vraie pression d'équilibre, la transformation de la phase instable en phase stable étant alors très rapide.

Notons cependant que la linéarité des variations $\log P_e = f(\frac{1}{T})$ est meilleure pour les pressions obtenues en décomposition. La pente de la droite ainsi tracée nous donne, pour les enthalpies de formation de UH_3 et UD_3 :

$$\Delta H = - 30,8 \text{ Kcal} \pm 0,5 \text{ Kcal par mole de } UH_3$$

$$\Delta H = - 31,5 \text{ Kcal} \pm 0,5 \text{ Kcal par mole de } UD_3$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles données par la littérature.

--- oOo ---

- CHAPITRE III -

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DE L'URANIUM

$$U + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow UH_3$$

--- oOo ---

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination des courbes cinétiques donnant l'avancement de la réaction au cours du temps peut se faire, en continu, par différentes méthodes. Les plus couramment utilisées, dans le cas de solides pulvérulents, sont celles mesurant la variation de pression du réactif gazeux et celles suivant la variation de masse du produit solide.

Notre étude de la réaction de l'hydrogène sur l'uranium a été réalisée par une méthode manométrique dans l'appareillage que nous allons décrire.

A. APPAREILLAGE

a) Description de l'appareil

L'appareil représenté dans la figure 4 permet d'enregistrer, en fonction du temps, la variation de pression produite par la consommation de l'hydrogène :

- Le réacteur (R) contenant l'uranium est chauffé par le four vertical principal (F) (A.D.A.M.E.L. Type CT 5 HT) régulé au degré près.

- Un manomètre à mercure (M_1) indique la pression du réactif gazeux.

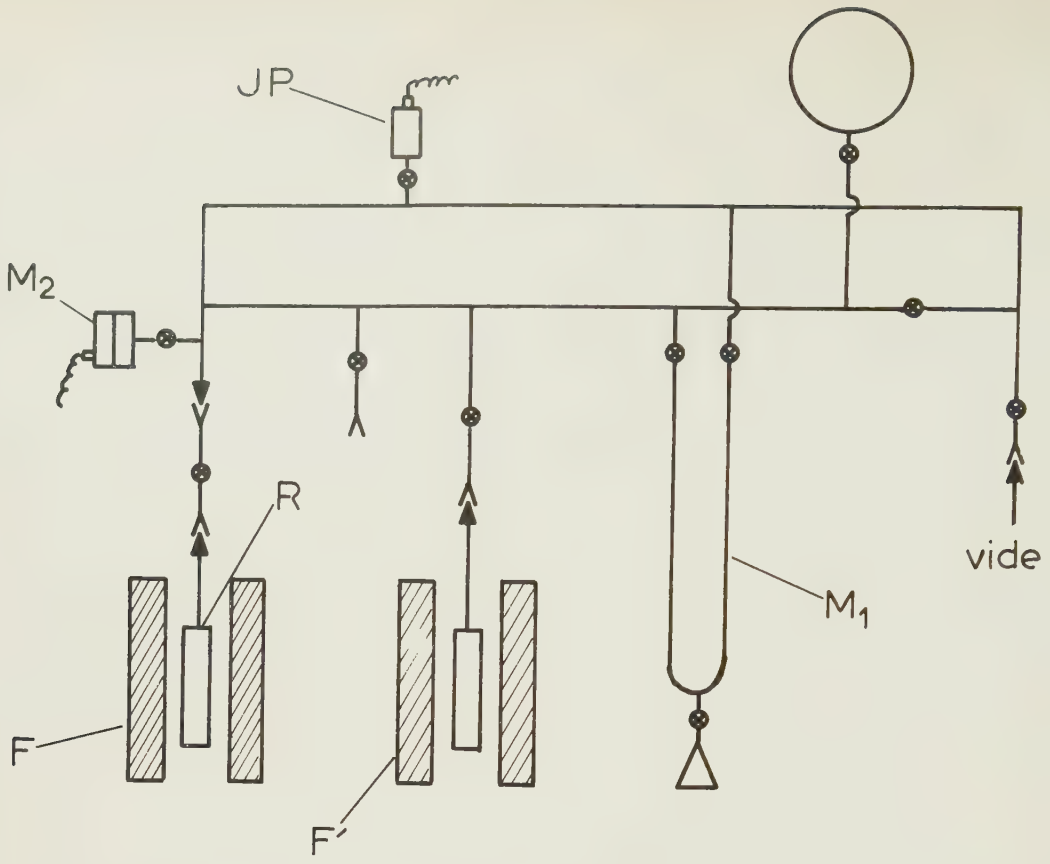


Figure 4

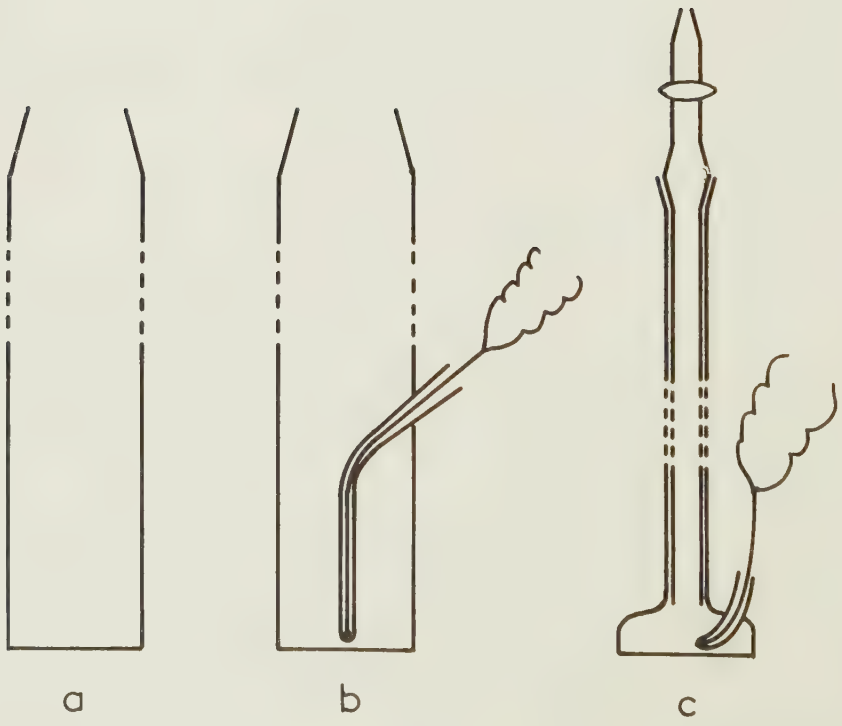


Figure 5

- Les variations de pression dans le réacteur produisent, dans le manomètre à membrane (M_2) (A.C.B. 437 GD, domaine de mesure 0-1000 millibars), un signal reçu lui-même par un enregistreur potentiométrique VARIAN ou galvanométrique SEFRAM.

- La température du four est mesurée par un couple chromel-alumel relié à un potentiomètre M.E.C.I.

- Un vide de 10^{-3} mmHg est obtenu dans l'appareil au moyen d'une pompe BEAUDOUIN à deux étages. Une jauge Pirani (J.B) permet de le contrôler.

- Un four auxiliaire (F') est utilisé pour le chauffage d'une cellule de stockage contenant de l'uranium finement divisé sur lequel on fixe sous forme d'hydrure l'hydrogène nécessaire à la réaction. Un simple chauffage de ce dernier permet d'obtenir de l'hydrogène à la pression voulue.

b) Réacteurs

Suivant le type de manipulation, différents réacteurs ont été utilisés (fig. 5).

- Figure 5a : réacteur cylindrique en pyrex de diamètre extérieur 18 mm et de 610 mm de hauteur.

- Figure 5b : ce réacteur permet de mesurer l'élévation de température du milieu réagissant au moyen d'un thermocouple gainé par une membrane de verre dont la soudure chaude se trouve à un millimètre au-dessus du fond du réacteur.

- Figure 5c : ce type de réacteur permet de porter un échantillon sans qu'il ait été au contact de l'air sur l'appareil de mesure de surface B.E.T. sous krypton décrit dans le chapitre IV. Afin de réduire son volume au minimum, la précision des mesures de surface étant alors d'autant meilleure, la partie longue de la cellule nécessaire pour placer l'échantillon au centre du four est partiellement remplie par le tube de verre prolongeant le rodage mâle. L'extrémité du réacteur a été aplatie de façon à obtenir une surface d'étalement du solide convenable (ϕ = 20 mm). La soudure chaude du thermocouple est placée exactement au centre de la cellule, à 1 mm au-dessus du fond du réacteur.

B. REACTIFS

L'uranium utilisé est un produit MERK dont la principale impureté est le carbone ($1,5.10^{-2}$ % en masse), divisé en copeaux carrés de 1 mm de côté et quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Ces copeaux sont lavés à l'acide nitrique dilué, rincés à l'eau distillée et introduits dans le réacteur, le tout dans une boîte à gants sous azote. Ils sont ensuite séchés sous vide.

L'hydrogène provenant d'une bouteille "Air Liquide" est pur à 99,998 %. Il est totalement purifié par passage sous forme d'hydrure dans la cellule de stockage.

II - HYDROGENATION DE L'URANIUM MASSIF - REGIME ISOTHERME

L'enthalpie de la réaction $U + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow UH_3$ étant de 31 Kcal par mole environ, une quantité de chaleur importante produite par la réaction doit être évacuée vers le milieu extérieur si on veut maintenir quasi-constante la température du solide. Or, nous avons pu constater expérimentalement, en étudiant la cinétique dans des réacteurs de type b, qu'il se produisait au cours de la réaction dans le domaine de température et de pression qui nous intéressait, des variations de température au sein du solide.

En vue d'évaluer exactement cette augmentation de température (qui ne peut être atteinte expérimentalement que par défaut) et de pouvoir ainsi "corriger" les courbes expérimentales obtenues, nous avons essayé de modifier l'environnement du solide de façon à favoriser au maximum les transferts de chaleur vers le milieu extérieur. Ce paragraphe sera donc consacré à une étude cinétique de l'hydrogénation du métal à l'état massif, en régime que nous considèrerons comme quasi isotherme.

DELMON a montré (37) que, dans un réacteur à lit fixe, les transferts de chaleur entre le solide et le milieu extérieur se faisaient essentiellement par contact entre le lit solide et le réacteur, les transferts par rayonnement, convection et conduction en phase gazeuse étant beaucoup moins bons. Nous avons donc augmenté considérablement cette surface de contact en "diluant" le solide au moyen de billes de verre. Cette dilution est effectuée de la manière indiquée par la figure 6 : on dispose avec soin, dans une cellule du type b, des couches

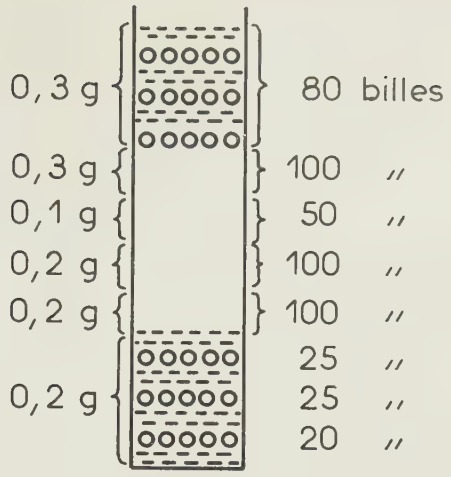


Figure 6

parallèles successives de copeaux d'uranium de 1 mm de côté et de petites billes de verre (sphères dont le diamètre mesure 2 mm environ). Il est, dans ce cas, difficile et peu significatif de mesurer les variations de température. La valeur obtenue dépend en effet de la position plus ou moins proche d'un copeau du point où l'on effectue la mesure. Cependant, nous verrons plus loin qu'il est possible d'évaluer grossièrement l'augmentation éventuelle de température.

A. MODE OPERATOIRE

Nous avons opéré sur une masse d'uranium de l'ordre du gramme. Les volumes des réacteurs et de l'appareillage ont été étalonnés au préalable. La pression initiale P_o d'hydrogène désirée est obtenue par détente dans le réacteur d'une quantité de gaz, facilement calculable connaissant la température du four, contenue dans le volume de travail jusqu'au robinet R_1. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, des auteurs (15), (24) ont signalé une légère solubilité de l'hydrogène dans l'hydrure et dans le métal. Afin de ne pas quitter le domaine où le système est monovariant, le volume de l'appareil est tel que, lorsque la pression d'équilibre est atteinte (pression très faible dans le domaine considéré), la moitié de l'uranium environ a été hydrogénée, ce qui exclut toute éventuelle dissolution de l'hydrogène dans le métal ou dans l'hydrure.

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La pression initiale P_o étant de 470 mmHg, quelques courbes cinétiques $\xi = f(t)$ obtenues à différentes températures ont été représentées sur les figures 7 et 8. Le degré d'avancement ξ défini par rapport

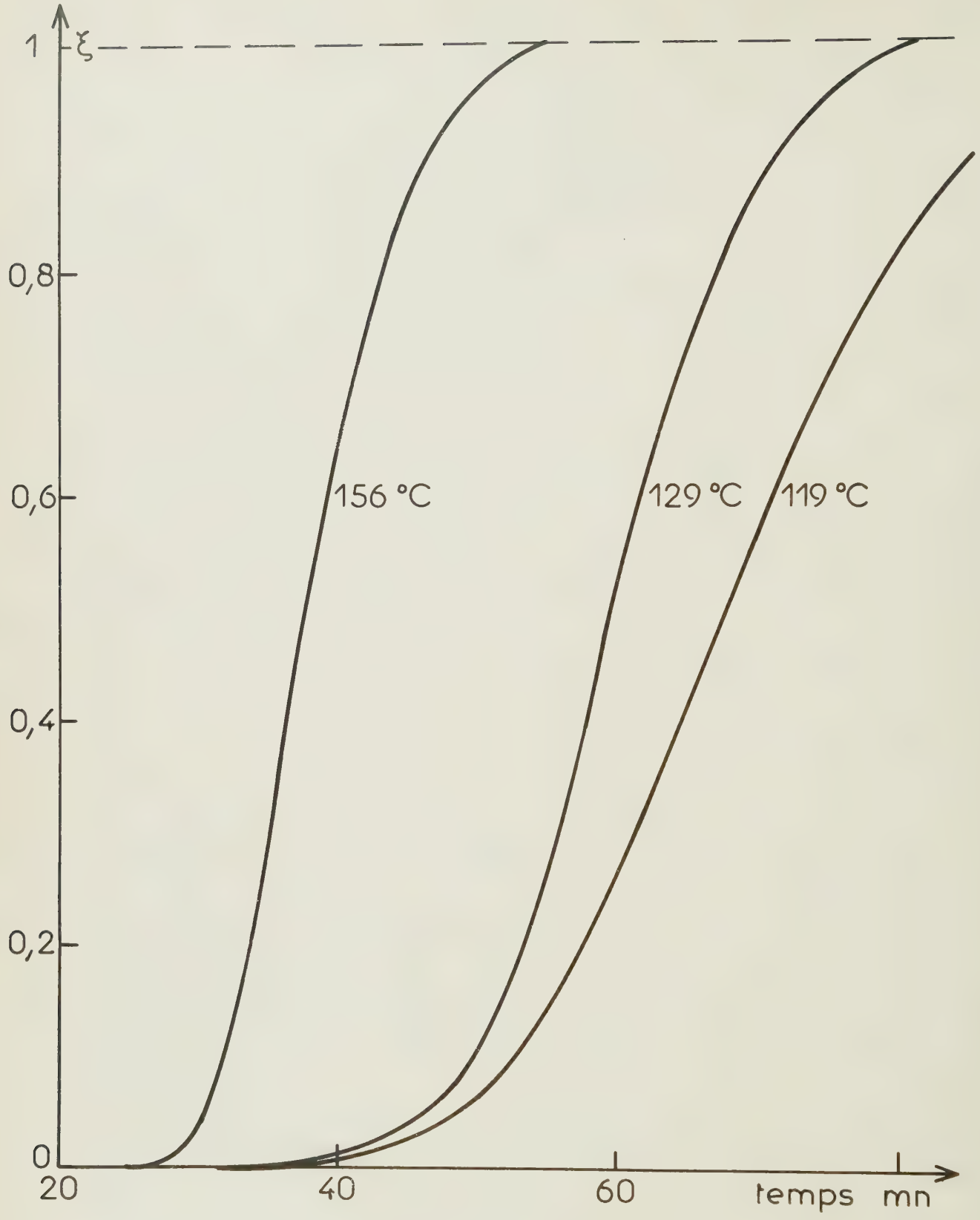


Figure 7

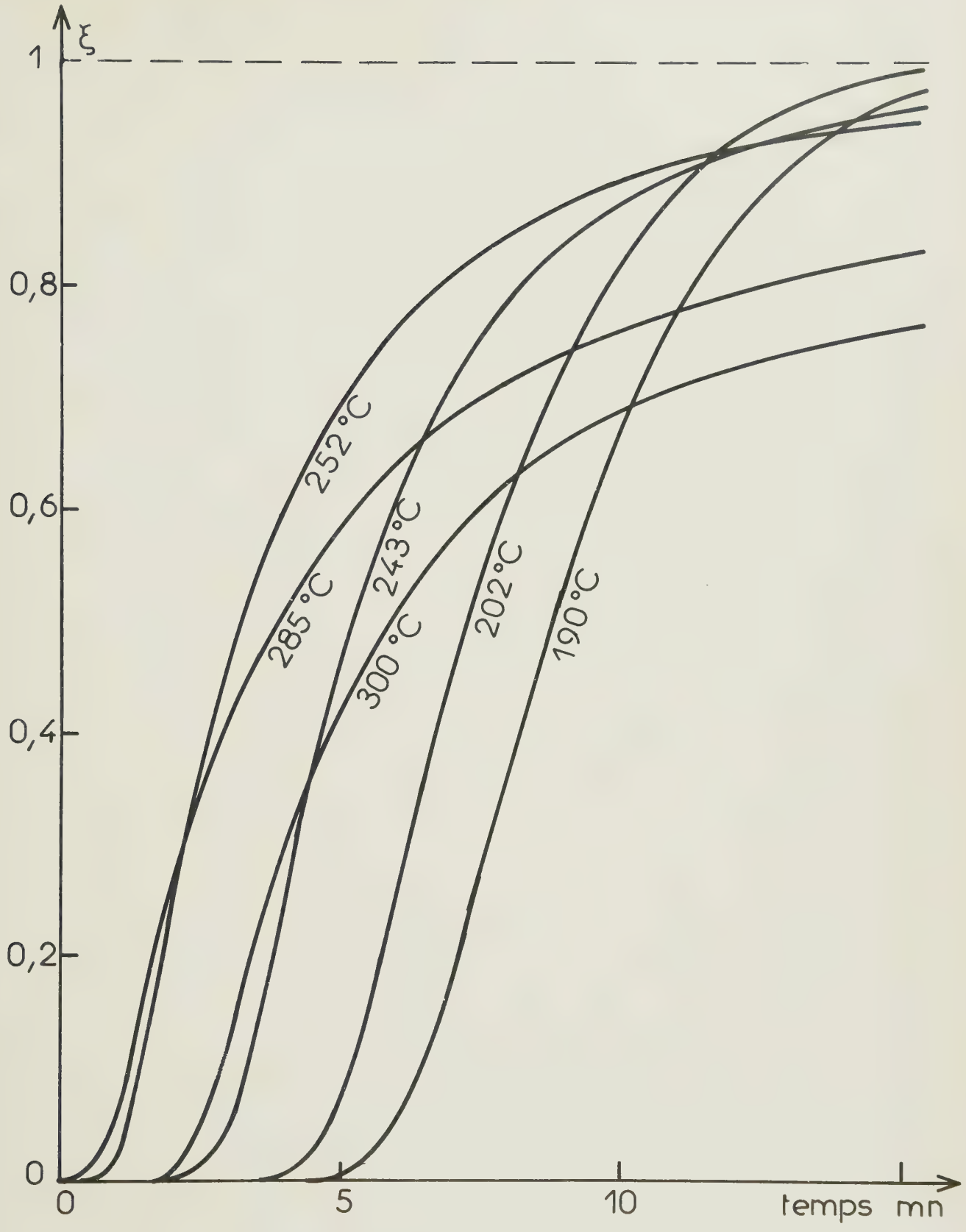


Figure 8

à la pression d'hydrogène est pris égal à :

$$\frac{P_o - P}{P_o}$$

Ces courbes sont d'allure sigmoïde ; elles présentent une partie rectiligne horizontale pendant laquelle, à la précision de nos appareils d'enregistrement, aucune évolution du système ne peut être décelée. La durée de cette période de latence, qui correspond probablement à la formation des germes, diminue lorsque la température augmente pour des températures inférieures à 280°C. De 30 minutes environ à 120°C, elle passe à 0,5 minute environ à 280°C. Au-dessus de cette température, on note un allongement de cette période. Cependant, elle dépend beaucoup du nombre de défauts présents à la surface du solide, donc de l'état initial de celui-ci. Elle est aussi très probablement influencée par la répartition des billes et de l'uranium qui, aussi soigneusement soit-elle faite, ne peut être absolument identique pour chaque expérience. Il n'a donc pas été possible d'en faire une étude systématique.

Nous appelons ξ_i le degré d'avancement pour lequel on observe le point d'inflexion de la courbe, la vitesse de réaction étant maximale en ce point, et t_i le temps t correspondant. On peut constater, sur les courbes des figures 7 et 8, que la position de ce point d'inflexion évolue avec la température, ξ_i diminuant quand Θ croît. La figure 9 donne les variations $\xi_i = f(\Theta)$.

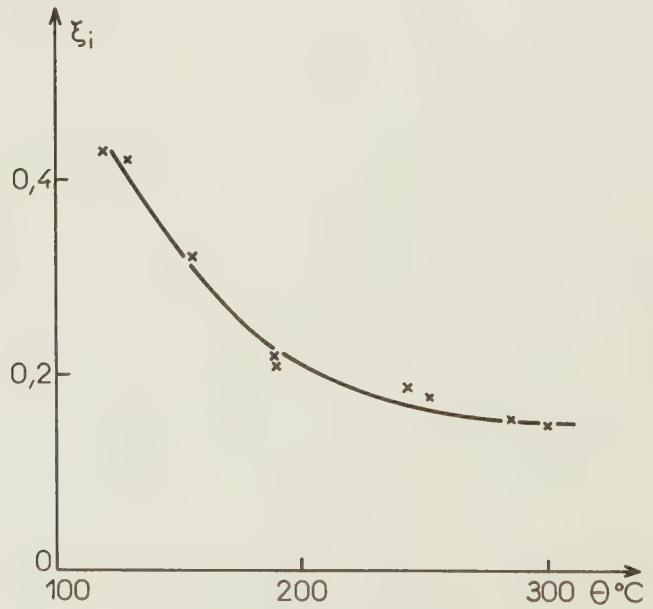


Figure 9

Pour les valeurs de ξ supérieures à ξ_i, la vitesse de réaction diminue jusqu'à s'annuler lorsque la pression atteint une valeur voisine de la pression d'équilibre. Le degré d'avancement correspondant est :

$$\xi_e = \frac{P_o - P_e}{P_o}$$

La pression initiale P_o étant de 250 mmHg, nous avons obtenu les courbes cinétiques $\xi = f(t)$ représentées sur la figure (10).

C. EVALUATION DE L'ELEVATION DE TEMPERATURE AU SEIN DE L'ECHANTILLON DILUE PAR LES BILLES

Comme nous l'avons dit au début de ce paragraphe (37), les transferts de chaleur entre le milieu où baigne le solide et les contours extérieurs de celui-ci se font essentiellement par contact. Il est possible d'évaluer la différence de température résultant de la résistance r_c au transfert par contact des calories. Celle-ci est de 0,3 à 0,5 $W^{-1} cm^2 d°C$ dans le cas d'un barreau d'uranium séparé de sa gaine par un faible espace rempli d'hydrogène (38). La différence de température entre le contour du solide et le milieu extérieur est :

$$\Delta\theta \# \left(\frac{dq}{dt}\right)_{max} \times \frac{r_c \cdot 4,18}{S}$$

$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{max}$: quantité de chaleur maximale dégagée par seconde

S : surface de contact

Dans nos conditions opératoires, la moitié de l'uranium est hydrogénée en fin de réaction. On a donc :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{max} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{max} \cdot Q\ n$$

n étant le nombre de moles d'uranium réagissant,

Q étant la chaleur dégagée par mole de UH_3 produite (considérée comme positive).

A 252°C, on obtient, par dérivation graphique :

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{max} = 4,76.10^{-3}\ s^{-1}$$

La masse d'un copeau de surface S $\simeq$ 1 mm^2 étant en moyenne de 0,005 g.

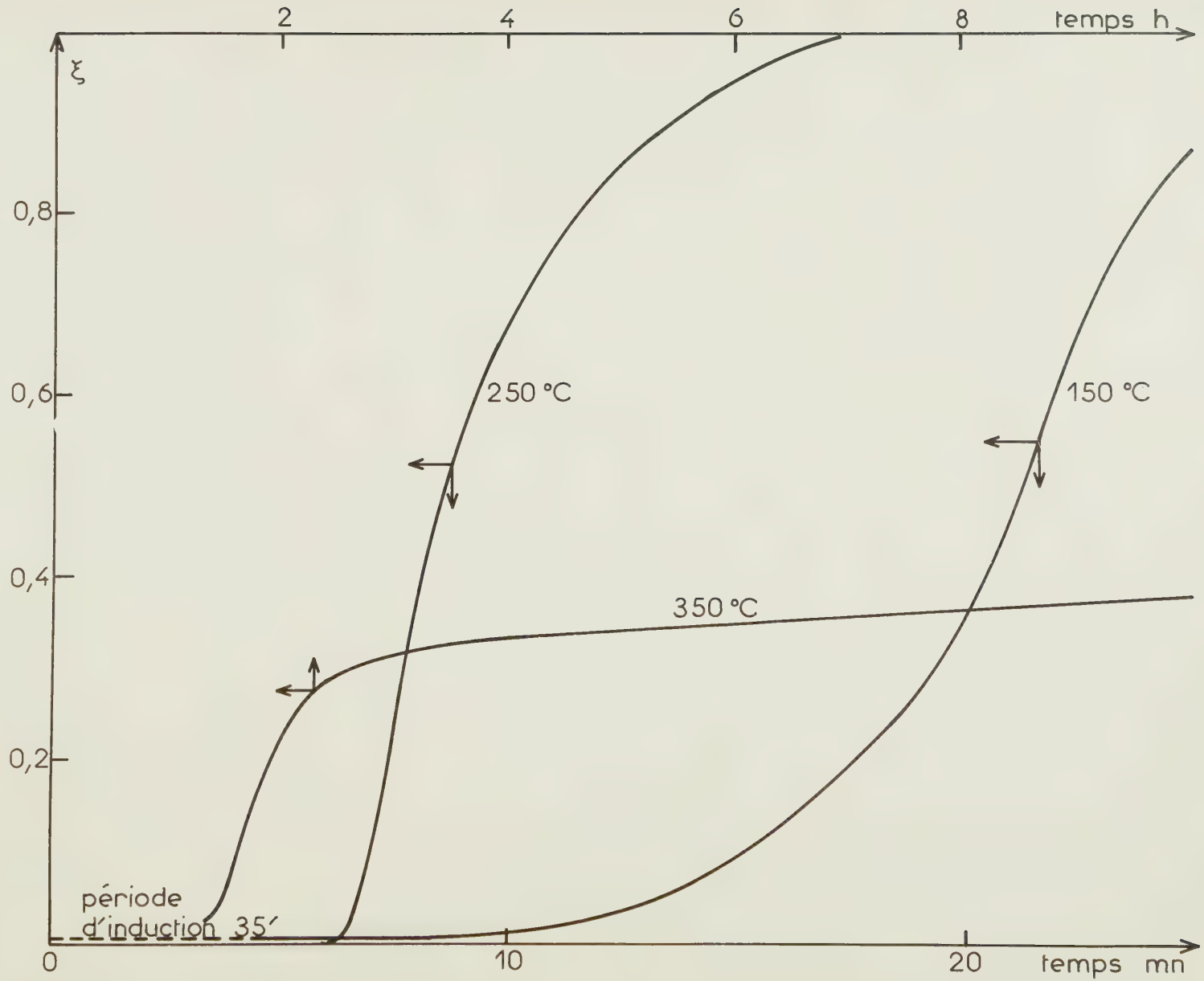

2
4
6
8
temps h
ξ
0,8
0,6
0,4
0,2
250 °C
150 °C
350 °C
période
d'induction 35'
0
10
20
temps mn

Figure 10

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{max} = \frac{1}{2}\ 4{,}76.10^{-3}\ .\ 31.10^{3}\ .\ \frac{5.10^{-3}}{238} = 1{,}5.10^{-3}\ \text{calorie.s}^{-1}$$

L'élévation de température pouvant se produire au niveau de ce copeau supposé en contact avec les billes sur une face est alors :

$$\Delta\theta \# \frac{1{,}5.10^{-3}\ .\ 4{,}18\ .\ 0{,}5}{10^{-2}} = 0{,}3°C$$

Ceci montre que le transfert des calories des copeaux aux billes est bon, il n'y a pas accumulation de chaleur au niveau du copeau.

Mais on peut penser que les transferts de calories de l'ensemble cellule, billes, uranium avec le four ne pouvant se faire que par rayonnement, convection et conduction dans l'air, il se produit une élévation de température de tout cet ensemble. Nous pouvons alors calculer l'élévation de température maximum qui se produirait si toutes les calories dégagées par la réaction s'accumulaient au niveau des billes.

La quantité de chaleur dégagée par la réaction de 0,5 g d'uranium est :

$$Q = n\,\Delta H = \frac{0{,}5}{238}\ .\ 31\ 000 = 65{,}1\ \text{calories}$$

La masse des 500 billes, plus celle de la partie de la cellule en contact avec elles, est d'environ 26 grammes.

La chaleur spécifique de la silice à 250°C étant de 0,21 cal.d^{-1}, l'élévation de température cherchée est :

$$\Delta\theta \# \frac{65{,}1}{0{,}21\ .\ 26} \simeq 12°C$$

La réaction s'effectuant à cette température environ 15 minutes, il est bien évident que la valeur réelle doit être beaucoup plus faible, et nous pouvons penser que la "dilution" de l'échantillon par les billes permet d'obtenir une quasi-isothermicité de la réaction.

D. VARIATION DE LA VITESSE DE REACTION AVEC LA TEMPERATURE

La vitesse de réaction est obtenue expérimentalement par dérivation graphique des courbes $\xi = f(t)$. Les courbes 1 des figures 11 et 12 représentent les variations de $\frac{1}{S}\frac{d\xi}{dt} = f(\theta_o°C)$ (θ_o étant la température initiale du milieu), la première pour une pression de 400 mmHg, la seconde pour une pression de 200 mmHg. La surface spécifique initiale S de l'échantillon est évaluée grossièrement par des considérations géométriques ; sa valeur, une dizaine de cm^2 par gramme est en effet trop

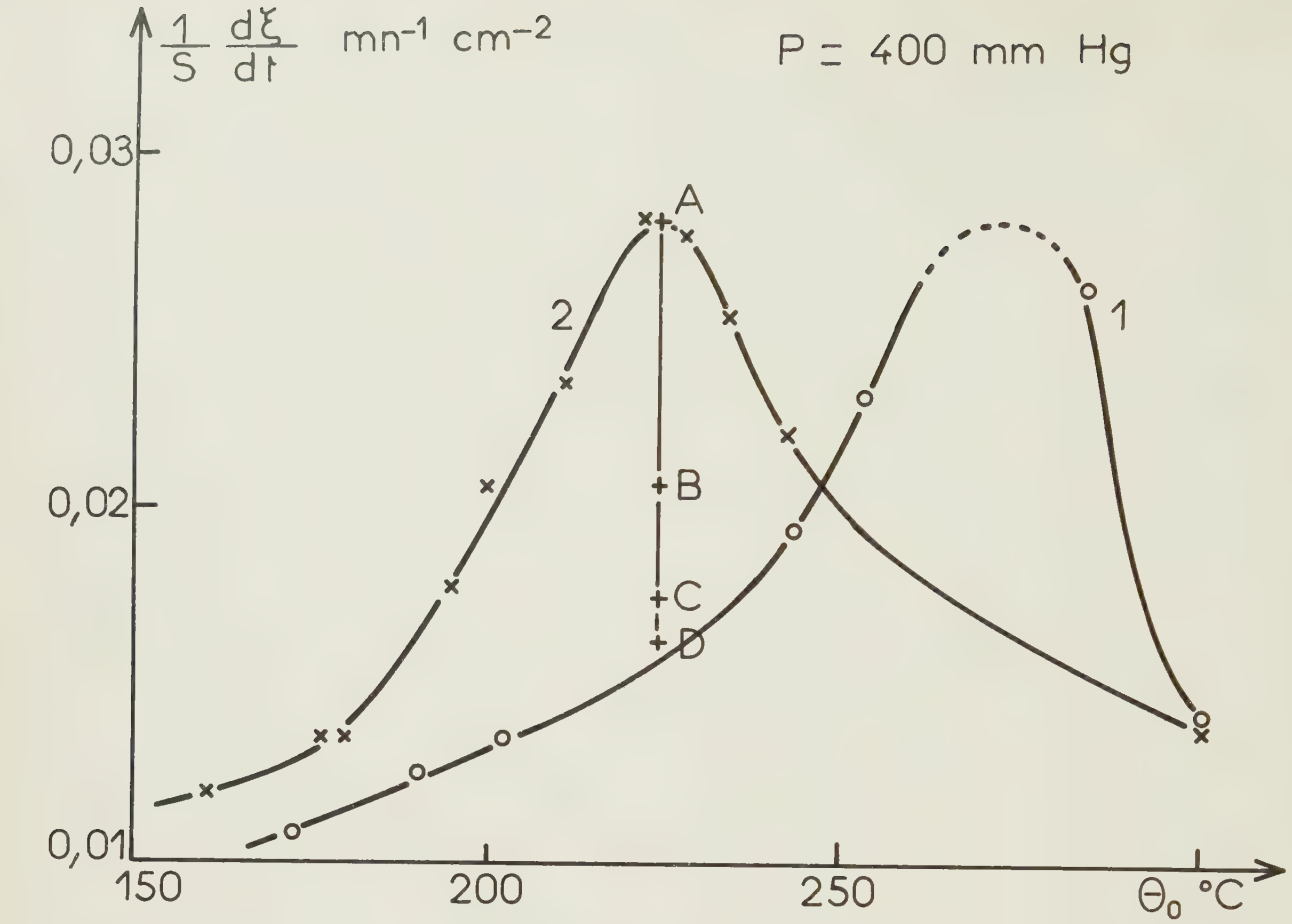


Figure 11

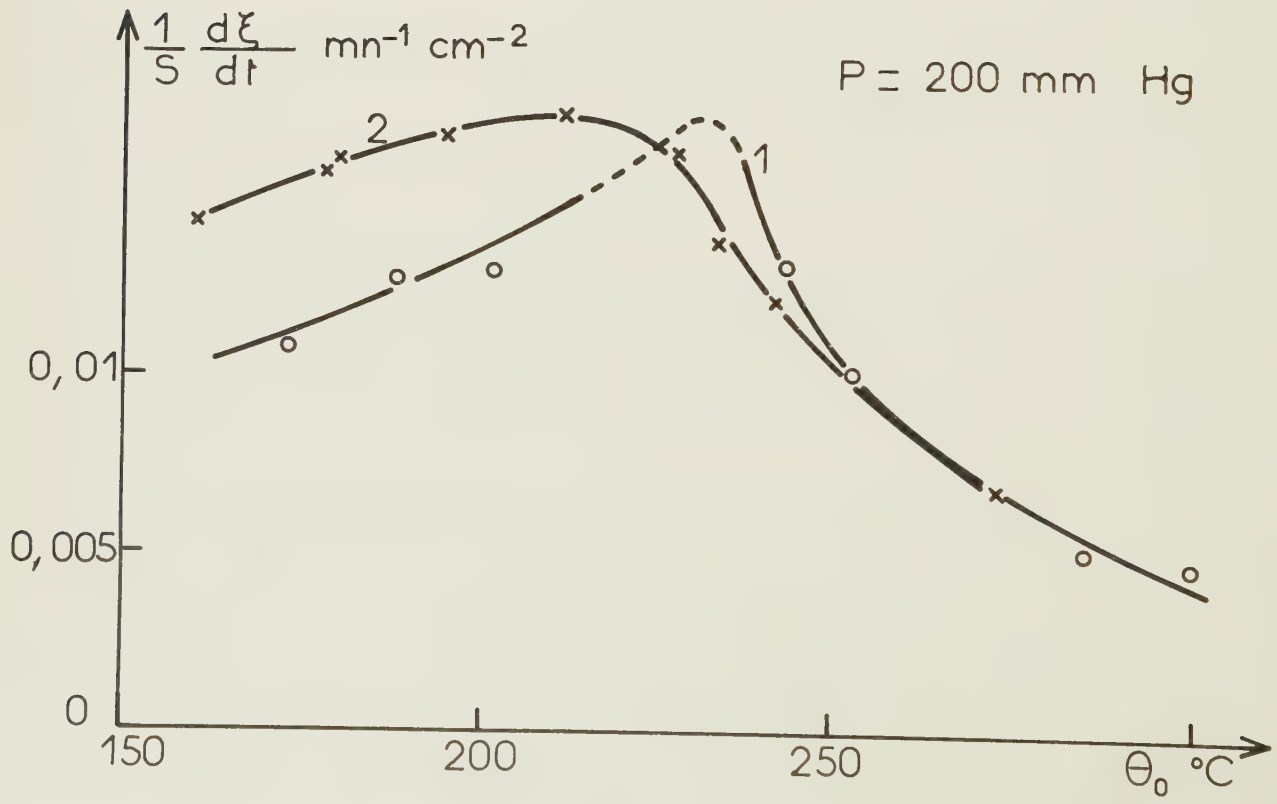


Figure 12

faible pour se prêter à des mesures.

On constate que ces courbes passent par un maximum pour une température d'environ 270°C pour la première et 230°C pour la seconde. Ce maximum, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I a déjà été signalé par différents auteurs (31) (32)(33)(35) dans ce même domaine de température, la réaction étant effectuée sur du métal massif. Sa présence est d'ailleurs facilement prévisible. En effet $\frac{d\xi}{dt} \rightarrow 0$ lorsque $T°K \rightarrow 0$ et s'annule lorsque T atteint une valeur telle que la pression d'équilibre correspondante P_e soit égale à la pression initiale P_o. S'annulant deux fois et étant positive, elle doit donc passer par un maximum.

E. PARAMETRAGE DES COURBES CINETIQUES

a) Principe

L'allure sigmoïde des courbes, caractéristique d'un processus de formation et croissance des germes et, simultanément, d'ingestion des sites potentiels et recouvrement des germes entre eux, nous conduisait à utiliser la relation de PROUT et TOMPKINS (1) :

$$\frac{d\xi}{dt} = k\xi \left(1 - \frac{\xi}{2\xi_i}\right) \qquad (3)$$

Cependant, il convient de remarquer :

1) que cette expression, comme nous l'avons signalé dans la première partie de ce travail, a été établie en négligeant un terme proportionnel au nombre de sites potentiels N_o. Elle ne peut donc convenir au tout début de la réaction.

2) que, d'autre part, cette loi ne sera correcte que si la courbe sigmoïde est symétrique, c'est-à-dire si le point d'inflexion se trouve en $\xi_i = \frac{\xi_e}{2}$, la vitesse s'annulant pour $\xi = \xi_e$.

En effet :

$$\frac{d\xi}{dt} = 0 \text{ pour } \xi = \xi_e \Longrightarrow \xi_i = \frac{\xi_e}{2}$$

Si la réaction est totale, $\xi_e = 1$ et $\xi_i = \frac{1}{2}$.

Or, dans notre cas, les courbes sigmoïdes ne sont pas symétriques et le sont d'autant moins que la température est plus élevée.

En conséquence, nous proposons la relation :

$$\frac{d\xi}{dt} = (k_1 + k_2\,\xi)(1 - \frac{\xi}{\xi_e}) \qquad (4)$$

Elle prévoit :

1) que la vitesse initiale est $(\frac{d\xi}{dt})_{t=0} = k_1$

2) que la courbe $\xi = f(t)$ peut n'être pas symétrique et présenter un point d'inflexion pour :

$$\xi = \xi_i = \frac{\xi_e}{2} - \frac{k_1}{2k_2} \qquad (5)$$

On voit en outre que, pour $\xi_e = \frac{k_1}{k_2}$, $\xi_i = 0$ et donc le point d'inflexion disparaît. La courbe devient d'allure "parabolique".

3) que la vitesse de réaction $\frac{d\xi}{dt}$ devient nulle quand $\xi = \xi_e$ donc à l'équilibre.

Nous nous proposons de vérifier que les courbes cinétiques suivent bien cette loi modifiée puis, si tel est bien le cas, de trouver un modèle théorique dont elle dérive.

b) Mise en oeuvre

Par intégration de l'équation différentielle (4), on obtient :

$$\log \frac{k_1 + k_2\,\xi}{1 - \frac{\xi}{\xi_e}} = \frac{k_1 + k_2\,\xi_e}{\xi_e}\,t + \text{constante}$$

Au point d'inflexion $t = t_i$, $\xi = \xi_i$. On a donc en définitive :

$$\log \frac{k_1 + k_2\,\xi}{1 - \frac{\xi}{\xi_e}} \cdot \frac{1 - \frac{\xi_i}{\xi_e}}{k_1 + k_2\,\xi_i} = \frac{k_1 + k_2\,\xi_e}{\xi_e}\,(t - t_i) \qquad (6)$$

On préfère prendre t_i comme origine des t plutôt que le moment initial t_o à cause de la mauvaise définition de t_o et afin de faire figurer, de manière symétrique, les grandeurs ξ_i et t_i ; leur évolution, quand la température varie est en effet, dans le cas présent, un phénomène essentiel.

Par utilisation de la relation (5), on ramène la relation (6) à l'équation plus simple :

$$\log \frac{\frac{k_1}{k_2} + \xi}{\xi_e - \xi} = \frac{k_1 + k_2 \xi_e}{\xi_e} (t - t_i) \qquad (6')$$

Quand la réaction est presque totale, c'est-à-dire quand ξ_e est voisin de 1, la relation (6') peut s'écrire :

$$\log \frac{\frac{k_1}{k_2} + \xi}{1 - \xi} = (k_1 + k_2)(t - t_i) \qquad (6'')$$

Dans tous les cas, il suffit de vérifier que le premier membre des équations (6') et (6'') est une fonction linéaire de la différence $(t - t_i)$.

On tire ξ_e de la valeur de la pression "d'équilibre" apparente trouvée dans le sens de la synthèse de UH_3 (chapitre II, figure 3, courbe 1). ξ_i est connu par mesure sur les courbes $\xi = f(t)$. Le quotient $\frac{k_1}{k_2}$ peut donc être obtenu par la relation (5). Connaissant ξ_e et $\frac{k_1}{k_2}$, on peut calculer la valeur du premier membre des relations (6') ou (6'') et donc, en définitive, vérifier ces relations, la mesure de $(t - t_i)$ se faisant elle-même assez facilement.

Pour alléger la présentation, nous écrirons les équations (6') ou (6'') sous la forme :

$$\log X = K (t - t_i)$$

Ceci posé, nous avons obtenu, à partir des courbes cinétiques $\xi = f(t)$, des figures 7, 8 et 10, des tableaux dont nous donnons un exemple ci-après.

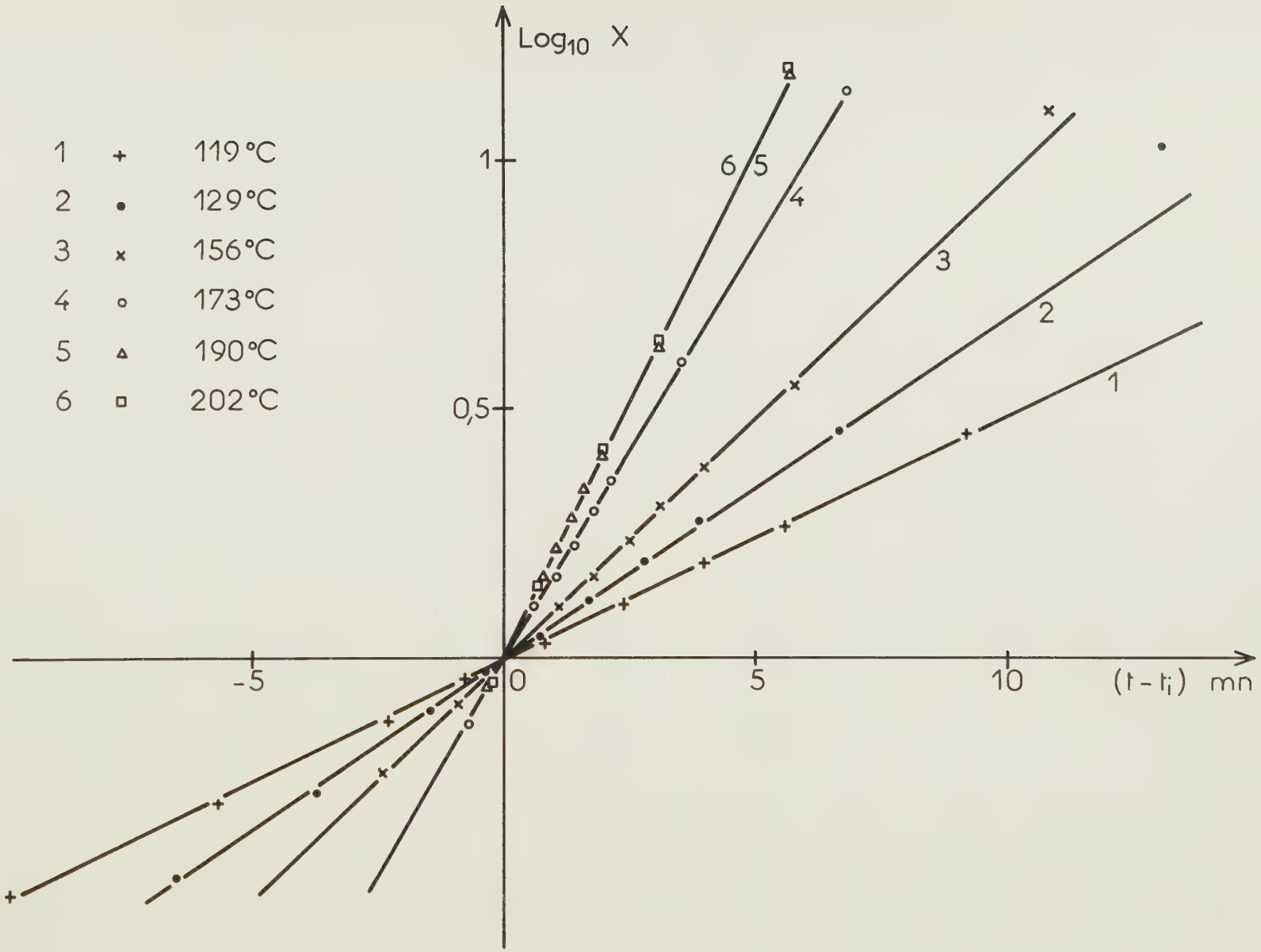

1 + 119°C
2 • 129°C
3 × 156°C
4 ○ 173°C
5 △ 190°C
6 □ 202°C
Log10 X
1
0,5
-5
0
5
10
(t - ti) mn
1
2
3
4
5
6

Figure 13

$P_o = 470$ mm Hg $\qquad\qquad$ $\theta = 156°C$

$\xi_e = 1 \qquad t_i = 35,5$ min. $\qquad \xi_i = 0,32 \qquad \frac{k_1}{k_2} = 0,36$

ξ	$\log_{10} X$	$t - t_i$
0,15	$\bar{1},778$	- 2,4 min.
0,25	$\bar{1},910$	- 0,9 "
0,35	0,038	0,4 "
0,40	0,103	1,1 "
0,45	0,168	1,8 "
0,50	0,236	2,5 "
0,55	0,306	3,2 "
0,60	0,380	4,0 "
0,70	0,548	5,8 "
0,90	1,100	10,9 "

c) Résultats

1) $P_o = 470$ mmHg

Pour des températures comprises entre 120°C et 200°C environ, les courbes $\log X = f(t - t_i)$ sont représentées sur la figure 13. Comme on le voit aisément, $\log X$ est une fonction linéaire de $(t - t_i)$, ce qui revient à dire que, dans ce domaine de température, le phénomène suit la loi que nous avons proposée.

Pour des températures au-dessus de 250°C environ, on obtient la figure 14. On voit que, dans ce cas, la loi proposée ne se vérifie que de manière approchée. Tandis que précédemment la vérification était bonne durant tout le cours de la réaction, autrement dit, quelle que soit la valeur de ξ, dans ce cas, il ne faut pas que ξ dépasse environ 0,4.

La pente des droites représentées dans la figure 13 nous donne la valeur du coefficient :

$$K = \frac{k_1 + k_2 \xi_e}{\xi_e}$$

aux températures correspondantes. Ce rapport $\frac{k_1}{k_2}$ étant connu, il est alors facile de calculer k_1 et k_2. Dans la figure 14, nous prenons pour valeurs

de K les pentes des courbes au point $t = t_i$, c'est-à-dire dans la région où le phénomène suit la même loi proposée.

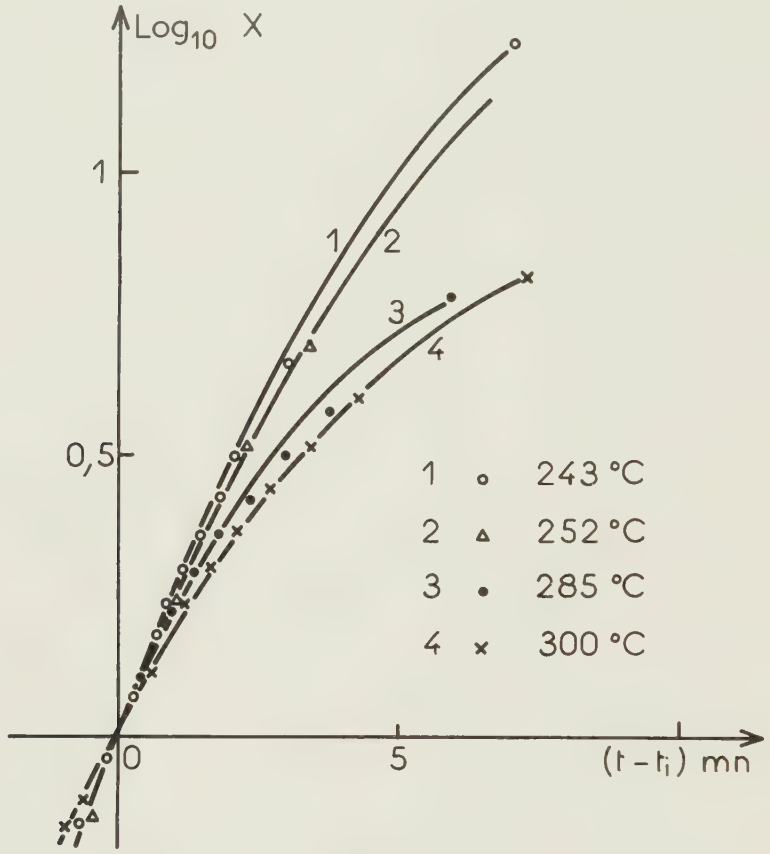


Figure 14

Les valeurs trouvées sont données dans le tableau suivant :

θ	119	129	156	173	189	190	202	243	252	285	300
k_1	0,014	0,022	0,059	0,125	0,202	0,169	0,180	0,214	0,212	0,199	0,151
k_2	0,098	0,137	0,165	0,259	0,360	0,292	0,300	0,350	0,347	0,327	0,251

- TABLEAU I -

Ce tableau conduit à la figure 15 donnant les variations de k_1 et k_2 en fonction de la température. On voit immédiatement que ni k_1 ni k_2 ne suivent une loi type ARRHENIUS.

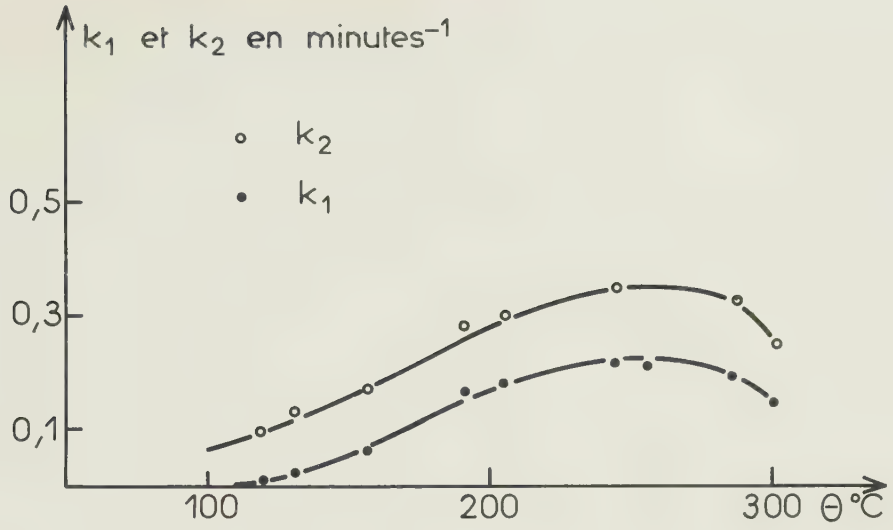


Figure 15

2) P_o = 250 mmHg

A partir des courbes cinétiques de la figure 10, on obtient les courbes log X = f(t - t_i) représentées dans la figure 16. Comme précédemment, on peut ensuite avoir les valeurs de k_1 et k_2, groupées dans le tableau ci-après.

θ	147	250	350
k_1	0,033	0,229	0,016
k_2	0,186	0,375	0,041

- TABLEAU II -

Nous nous proposons de voir maintenant pour quelles raisons la loi proposée ne se vérifie pas bien quand la température commence à dépasser environ 250°C (fig. 14). Nous faisons l'hypothèse que les déviations trouvées sont dues au fait que plus la réaction est rapide, moins elle est isotherme. Au voisinage de 200°C (courbes 4, 5, 6, de la figure 13), cela ne prête guère à conséquence ; en effet, dans cette région, les éventuelles variations de températures changent peu la position des courbes, le coefficient angulaire des droites représentatives ne dépendant que peu de la température (il passe par un maximum - et varie donc peu - au voisinage de 200-250°C). Par contre, au-delà de 250°C, la réaction demeure assez rapide et le coefficient angulaire dépend assez nettement de la température. Il diminue quand la température

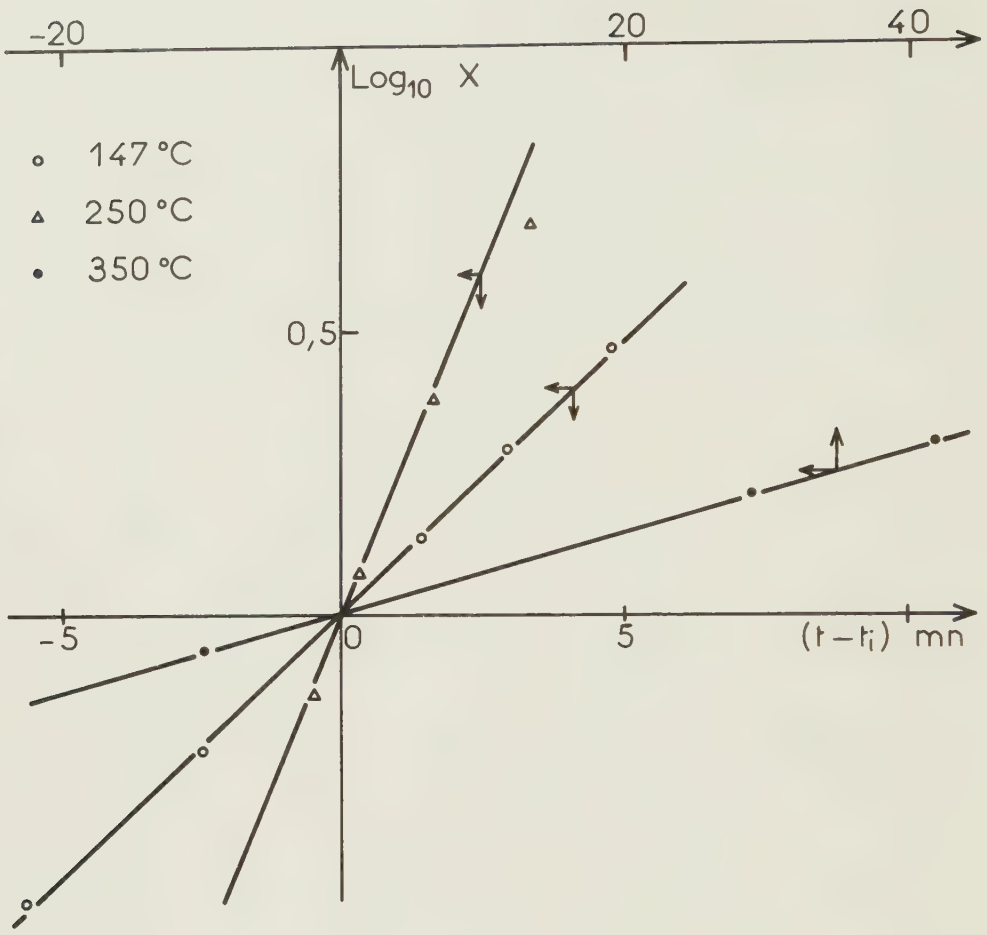


Figure 16

croît. Or précisément, la réaction dégage de la chaleur, ce qui peut provoquer une élévation de température.

Essayons de préciser la valeur de cet échauffement. Pour $(t - t_i) = 2,15$, c'est-à-dire au point $\xi = 0,6$ de la courbe 1 de la figure 14, obtenue à $\theta = 243°C$, la pente réelle de la courbe est :

$$\frac{k_1 + k_2 \xi_e}{\xi_e} = 0,419$$

au lieu de 0,566 pour les faibles degrés d'avancement. Cette valeur 0,419 est la même que celle trouvée pour la courbe 4, donc à 300°C, et toujours pour les faibles degrés d'avancement. Dans cette hypothèse, il

y aurait donc, au point considéré, un échauffement qui pourrait dépasser 50°C, malgré les précautions prises pour que la réaction soit isotherme. En fait, il ne semble pas que ce puisse être le cas. En effet, au bout d'environ 20 minutes, le degré d'avancement est voisin de 0,95 et la vitesse est pratiquement nulle. D'après les valeurs des pressions d'équilibre, cela suppose une température finale qui ne dépasse pas 260°C. De plus, l'évaluation d'une éventuelle élévation de température au sein de l'échantillon faite au paragraphe C nous a montré que 12°C semblait devoir être le maximum envisageable.

Il semble en définitive que la plus ou moins bonne vérification de la loi cinétique proposée provienne à la fois de l'échauffement, du choix lui-même de cette loi et des difficultés des mesures. Faute de mieux, nous considérons donc la loi comme assez bonne.

CONCLUSION

Ces résultats nous permettent les conclusions suivantes : le régime cinétique d'attaque de l'uranium massif par l'hydrogène évolue constamment lorsque, la température croissant, $P_o - P_e$ diminue. Les courbes $\xi = f(t)$ de sigmoïdes deviennent presque "paraboliques" puis on constate un nouvel allongement de la période d'induction. La loi cinétique permettant de les paramétrer fait apparaître par la parenthèse $(k_1 + k_2 \xi)$ la vitesse $\frac{d\xi}{dt}$ comme une somme. Cela suggère que l'attaque a lieu suivant deux mécanismes parallèles pouvant ou non se superposer, l'un lié à k_2 de type nucléationnel, l'autre lié à k_1 de type diffusionnel. Les deux paramètres k_1 et k_2 varient apparemment de la même façon avec la température et présentent un maximum pour une température voisine de celle du maximum de vitesse.

III - HYDROGENATION DE L'URANIUM MASSIF - REGIME NON ISOTHERME

A. RAPPELS DE QUELQUES TRAVAUX CONCERNANT DES REACTIONS NON ISOTHERMES

Différents auteurs, dans des travaux récents, se sont intéressés à l'évolution de la température se produisant au sein de leur système pendant la réaction qu'ils étudiaient. Ainsi, AUFFREDIC et VALLET (39)(40) constatent, au cours de leurs expériences sur la décomposition endothermique d'un cube de $Ca\,CO_3$ sous vide, un abaissement

de température au centre du cube de 85°C, la température de l'enceinte étant de 873°C. Ils retrouvent théoriquement la loi empirique vérifiée par les résultats en tenant compte de la différence de température existant à chaque instant entre la surface du cube et les points atteints par la décomposition.

H. MAURAS (41) étudiant cette même décomposition, maintient la température de l'échantillon constante en choisissant une vitesse de chauffage de l'enceinte extérieure convenable. Ceci lui permet, en effectuant le bilan thermique, d'écrire une équation reliant la vitesse de dissociation à la vitesse d'échauffement en faisant intervenir la conductibilité thermique du système solide, sa capacité calorifique et le gradient de température existant dans l'épaisseur du solide. Dans un article plus récent (42), il développe les possibilités intéressantes de l'analyse thermogradientimétrique consistant à mesurer le gradient de température prenant naissance dans un système solide en réaction et à en suivre l'évolution au cours du temps.

Dans un autre domaine, A.M. MARKEVITCH (43) étudie l'influence de la variation de température en cours de réaction sur la concentration stationnaire X_o d'un produit de transition formé au cours de l'oxydation du méthane. La réaction n'étant pas isotherme, X_o n'est pas constant au cours du temps et sa variation $\frac{dX_o}{dt}$ dépend de la vitesse de changement de température du système : $\frac{d\Theta}{dt}$.

Nous pouvons aussi citer le travail de J.C. MULLER et R. GIBERT (44) sur l'hydrogénation du benzène sur catalyseur au nickel supporté par la silice. Ils observent que la variation du logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue mesurée au sein du catalyseur peut être représentée par deux droites (auxquelles correspondent donc deux énergies d'activation). Leurs résultats les amènent à attribuer ce phénomène à une différence de température $\Delta\Theta$ entre la température réelle à la surface des cristallites de catalyseur et celle mesurée au sein du catalyseur. Ils concluent à l'existence d'un $\Delta\Theta$ de 2 à 6°C, suivant la granulométrie du catalyseur pour une température de 30°C.

Enfin, ce phénomène de non isothermicité est aussi signalé par C. MOREAU et J. PHILIPPOT (45). Ils constatent lors de l'oxydation d'un alliage uranium-carbone par l'oxygène, un écart $\Delta\Theta$ important entre la température de la surface de l'échantillon et celle de l'enceinte réactionnelle. A pression et température initiales données, $\Delta\Theta$ varie au

cours du temps, passe par un maximum $\Delta\theta_m$ puis prend une valeur constante dite surtempérature de régime $\Delta\theta_r$. Il mesure ainsi à 1000°C et 400mmHg $\Delta\theta_m = 300°C$ et $\Delta\theta_r = 80°C$. Admettant que ces mesures sont erronées par défauts, il calcule ces surtempératures $\Delta\theta_r$ à partir de différentes anomalies observées dans les résultats expérimentaux. Il obtient ainsi, sous une pression de 400 mmHg à :

1050°C	$\Delta\theta_r = 152°C$
950°C	$\Delta\theta_r = 126°C$
850°C	$\Delta\theta_r = 102°C$

B. PASSAGE DU REGIME ISOTHERME AU REGIME NON ISOTHERME

On opérait précédemment en présence de 500 billes de verre agissant comme "diluant" et rendant le phénomène étudié pratiquement isotherme. La suppression des billes de verre se traduit par une élévation de température du milieu réagissant et, par conséquent, par une modification du phénomène étudié.

Cette modification apparaît nettement dans les figures 11 et 12 qui donnent les variations de la vitesse $\frac{d\xi}{dt}$ en fonction de la température du four :

- la première pour P = 400 mmHg, la seconde pour P = 200 mmHg.

- les courbes 1 en présence de 500 billes, les courbes 2 sans billes.

Si le phénomène se produisait de manière adiabatique, l'échauffement serait cumulatif, il ne dépendrait que du degré d'avancement, donc ici de la pression*. Dans cette hypothèse, les courbes 1 et 2 devraient présenter un décalage constant le long de l'axe des abscisses, décalage mesurant l'échauffement du milieu. La figure 11 montre que ce décalage, pratiquement constant pour des valeurs de la vitesse proches de celle du maximum, est assez petit pour les faibles valeurs de la vitesse.

---

* Dans la mesure où les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température et où le volume de la cellule est assez petit vis-à-vis du volume total pour que la variation de température dans la cellule ne modifie que peu la pression.

En P = 200 mmHg, soit $\xi = 0,57$ (figure 12), donc pour une valeur de P assez éloignée de $P_o = 470$ mmHg, du côté des basses températures, la chaleur libérée au début de la réaction avec une vitesse maximum, sensiblement en $\xi = 0,4$, n'est pas encore évacuée et on constate un décalage des courbes 1 et 2. Aux températures plus élevées pour lesquelles la vitesse de dégagement de chaleur est maximum au début de la réaction, en $\xi \simeq 0,2$, le rapprochement des courbes 1 et 2 semble montrer que le régime est pratiquement isotherme dans les deux cas pour un degré d'avancement suffisant.

La figure 11 indique également comment varie $\frac{1}{S}\frac{d\xi}{dt}$ suivant la "dilution" à la température du four de 224°C.

- le point A, sur la courbe 2 est celui trouvé sans billes
- le point B, celui trouvé avec 50 billes
- le point C, celui trouvé avec 100 billes
- le point D, celui trouvé avec 200 billes

Le point D est lui-même pratiquement sur la courbe 1 relative à 500 billes. Le phénomène est donc déjà pratiquement isotherme avec 200 billes.

Par ailleurs, dans des cellules de type b, où l'échantillon n'était pas "dilué", nous avons pu enregistrer la variation de température et la comparer à celle de la vitesse de réaction. Cela nous a permis de tracer des figures du type de la figure 17, la courbe 1' représentant la variation en fonction du temps de l'échauffement mesuré, et la courbe 2 la variation simultanée de vitesse, ceci pour une température initiale $\theta_o = 160°C$.

Nous admettons que le décalage des courbes 1 et 2 des figures 11 et 12 mesure l'échauffement réel du milieu. Ainsi, la figure 11 montre que, pour P = 400 mmHg, la température initiale étant de 160°C, l'échauffement réel que nous désignons par $(\theta - \theta_o)$ est voisin de 25°C. Or, la pression devenant égale à 400 mmHg au bout de 5 minutes, la figure 17 montre que l'échauffement que l'on mesure et que nous désignons par $(\theta' - \theta_o)$ n'est que de 13°C. Ce genre de comparaison conduit au tableau III.

Il est alors possible de tracer la courbe donnant l'échauffement réel $(\theta - \theta_o)$ en fonction du temps. La courbe 1 de la figure 17 représente cette variation pour une température initiale de 160°C. Le quotient $\frac{\theta - \theta_o}{\theta' - \theta_o}$ dépendant de la pression, donc du temps, le maximum de $(\theta - \theta_o)$ est légèrement décalé par rapport à celui de $(\theta' - \theta_o)$.

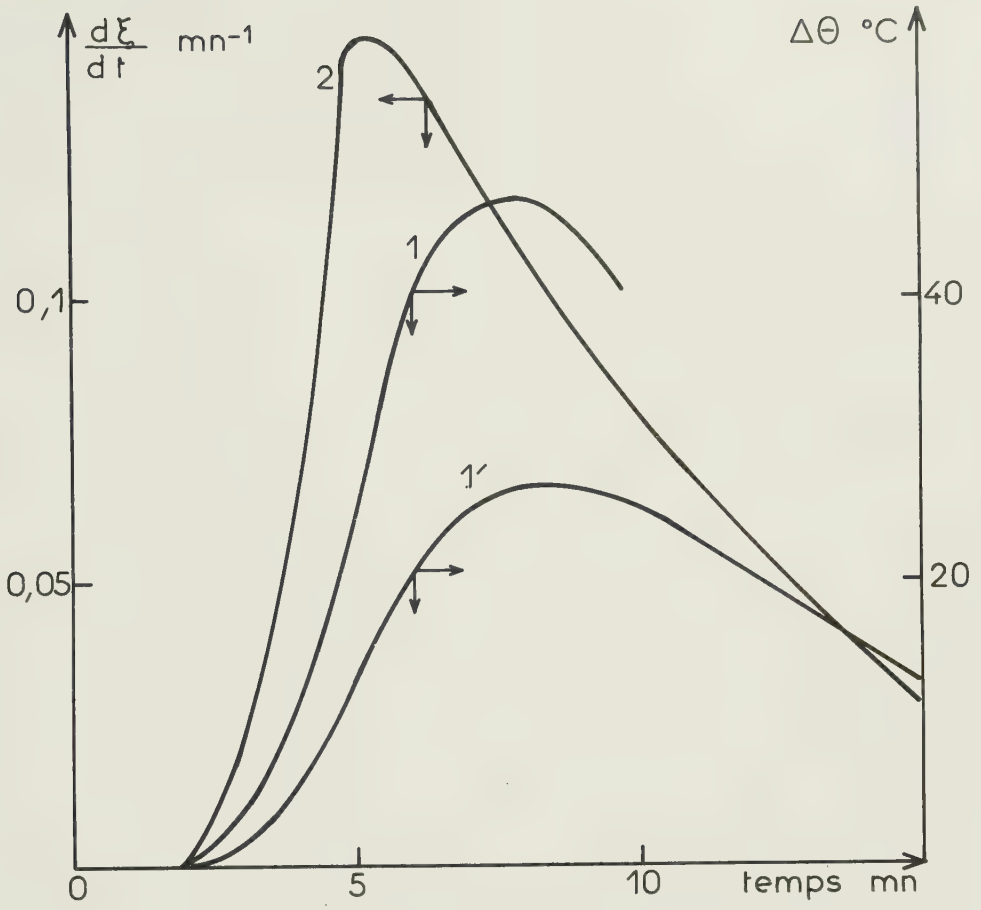


Figure 17

Température initiale	Pression en mm Hg	Echauffement réel ($\theta - \theta_o$)	Echauffement mesuré ($\theta' - \theta_o$)	$\frac{\theta - \theta_o}{\theta' - \theta_o}$
160°C	400 200	25 46	13 25,5	1,9 1,8
164°C	400 200	24 46	12 18	2,0 1,65
184°C	400 200	32 42	16 27	2,0 1,55
200°C	400 200	44 29	18 19,5	2,4 1,5
211°C	400 200	43 24	14 19	3,1 1,25

- TABLEAU III -

C. EQUATION DE BILAN THERMIQUE

Il paraît maintenant intéressant de trouver une équation reliant la vitesse de réaction $\frac{d\xi}{dt}$ et l'échauffement $(\theta - \theta_o)$ du milieu. En toute rigueur, on ne peut définir la notion de température que dans un milieu en équilibre. En effet, cette notion est liée à celle de la mesure de cette grandeur qui suppose elle-même la réalisation de l'équilibre thermique entre le système et l'appareil de mesure. Or, en cinétique, le système évolue. Nous supposons donc que les échanges thermiques se font avec une vitesse propre suffisante pour que le milieu réagissant soit à la température unique θ. Nous définissons cette température comme étant l'indication que donnerait un thermocouple placé au sein du solide et dont les caractéristiques seraient telles qu'il soit, à chaque instant, en état de quasi équilibre thermique avec le milieu.

Désignons par $\bar{c}$ la capacité calorifique moyenne du système dans les conditions considérées (supposée constante). Un échauffement consomme donc :

$$\bar{c}\,\frac{d\theta}{dt} \text{ calories par seconde}$$

Ecrivons, de manière approchée, que la chaleur dissipée du système vers son environnement est donnée par la quantité :

$$K(\theta - \theta_o)$$

θ_o désignant la température initiale, soit en pratique celle au four, et K la conductance thermique. Soit enfin Q la quantité de chaleur dégagée dans nos conditions par mole de produit final,

$$n\,Q\,\frac{d\xi}{dt}$$

représente la quantité de chaleur dégagée par seconde pour n moles. Avec ces notations, l'équation classique (41) de bilan thermique s'écrit :

$$\bar{c}\,\frac{d\theta}{dt} + K(\theta - \theta_o) = n\,Q\,\frac{d\xi}{dt}$$

Cette équation prévoit que la variation de température ne peut avoir une valeur nulle durant tout le processus que si la vitesse est elle aussi nulle, ce qui revient à dire que le processus ne se produit pas. Une équation plus élaborée où $\bar{c}$ serait une fonction de la température et dans laquelle on introduirait au lieu de $(\theta - \theta_o)$ le gradient de température, conduirait au même résultat. Ceci peut paraître choquant, mais il faut voir que cette équation ne fait que nier la possibilité de régimes

rigoureusement isotherme et non celle de régimes quasi-isothermes. Ceux-ci peuvent avoir lieu si K/n est assez grand. Cela revient à dire qu'en toute rigueur l'isothermicité n'est qu'une approximation.

La vérification et l'utilisation de l'équation de bilan thermique supposent la connaissance des paramètres K et $\bar{c}$.

a) Calcul de K

Quand $(\theta - \theta_o)$ est maximum, $\frac{d\theta}{dt} = 0$ et, par conséquent : $K(\theta - \theta_o) = n\,Q\,\frac{d\xi}{dt}$.

On peut alors calculer K à partir de figures telles que la figure 17. On obtient facilement sur la courbe 1 la valeur $(\theta - \theta_o)$ de l'échauffement maximum et sur la courbe 2, celle correspondante de $\frac{d\xi}{dt}$. Les valeurs numériques obtenues pour K sont :

à 160°C : 0,00245	à 164°C : 0,00246
à 184°C : 0,00252	à 211°C : 0,00286

On prend comme valeur $K = 0{,}0025\ cal.s^{-1}.\ d°^{-1}$. Cette valeur est tout à fait acceptable (41)(46).

b) Calcul de $\bar{c}$

A titre indicatif, nous détaillons le calcul quand la température initiale est de 160°C et la pression de 400 mmHg. Cette pression est atteinte au bout de 5 minutes. Par dérivation graphique de la courbe 1 en t = 5 minutes, nous trouvons :

$$\frac{d\theta}{dt} = 0{,}3008\ d°.\ s^{-1}$$

En ce même point, $(\theta - \theta_o) = 25°C$

$$K(\theta - \theta_o) = 0{,}0625\ cal.s^{-1}$$

et $\frac{d\xi}{dt}$ lu sur la courbe 2 de la figure 17 est $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}145\ mm^{-1}$.

On a donc, la moitié de l'uranium réagissant :

$$n\,Q\,\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{238}\,31000\,\frac{0{,}145}{60} = 0{,}1570\ cal.s^{-1}$$

ce qui donne :

$$\bar{c}\,\frac{d\theta}{dt} = 0{,}1570 - 0{,}0625 = 0{,}0945$$

et, par conséquent :

$$\bar{c} = 0{,}314$$

Différentes valeurs de $\bar{c}$ trouvées dans différentes conditions sont réunies dans le tableau suivant :

Température initiale	Pression en mmHg	$\bar{c}$ cal.d°$^{-1}$
160°C	400 300 100	0,314 0,339 0,427
164°C	400	0,284
184°C	400 200	0,313 0,251
211°C	400 350	0,348 0,332

- TABLEAU IV -

La moyenne de ces valeurs donne $\bar{c} = 0,34$ cal.d°$^{-1}$. Cette valeur paraît satisfaisante. En effet, la capacité calorifique de 1 g de U + UH_3 est d'environ 0,03 cal. La masse de silice correspondant au fond de la cellule est de l'ordre de 1,3 g, ce qui donne une capacité calorifique de 0,27 cal.d°$^{-1}$ environ. La capacité calorifique de l'ensemble serait donc de 0,3 calorie par degré environ.

Nous avons, dans ce paragraphe, chiffré l'augmentation réelle de température et ainsi pu calculer la conductance thermique et la capacité calorifique de l'ensemble du milieu réagissant. Ces résultats vont nous permettre de corriger les courbes cinétiques obtenues lors de l'hydrogénation du métal divisé.

IV - HYDROGENATION DE L'URANIUM DIVISE - REGIME NON ISOTHERME "CORRIGE"

A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Par hydrogénation totale de l'uranium massif suivi d'une deshydrogénation de l'hydrure à 320°C, on obtient une poudre d'uranium dont la surface spécifique est de 0,19 $m^2.g^{-1}$ environ. La même opération répétée sur cette poudre donne une poudre d'uranium dont la surface spécifique est de 0,46 $m^2.g^{-1}$ environ.

a) Hydrogénation de la poudre de surface spécifique $S = 1900\ cm^2.g^{-1}$

On a tracé les courbes cinétiques $\xi = f(t)$ correspondant à la deuxième hydrogénation de l'échantillon, sa surface spécifique étant de $0,19\ m^2.g^{-1}$. Ces courbes, d'allure parabolique au-dessus de 170°C, présentent une très courte période de latence au-dessous de cette température.

Les valeurs de la vitesse $\frac{d\xi}{dt}$ obtenues par dérivation graphique à différentes pressions montrent que la réactivité de cette poudre est environ 30 fois plus grande que celle du métal massif. Il faut remarquer cependant que sa surface spécifique est près de 200 fois plus importante. Ramenée à l'unité de surface, la vitesse de réaction est donc plus faible dans ce cas. Pour une même masse, la quantité de chaleur dégagée par unité de temps est donc plus grande et il se produit une élévation de température beaucoup plus importante. Des variations de température de l'ordre de 50°C ont été enregistrées.

Les courbes représentant la variation de la vitesse de réaction $\frac{10^3}{S}\frac{d\xi}{dt}$ en fonction de la température initiale (figure 18) à différentes pressions passent par un maximum au voisinage de la température ambiante.

b) Hydrogénation de la poudre de surface spécifique $S = 4600\ cm^2.g^{-1}$

Les courbes cinétiques correspondant à la troisième hydrogénation de l'échantillon, sa surface spécifique étant de $0,46\ m^2.g^{-1}$ sont d'allure parabolique. Elles ne commencent à présenter une période de latence qu'au-dessous de - 40°C. Les vitesses de réaction sont du même ordre de grandeur que celles de la deuxième hydrogénation. Les variations de $\frac{10^3}{S}\ \frac{d\xi}{dt}$ en fonction de la température initiale , figure 29, présentent un maximum au voisinage de 0°C.

Nous constatons facilement que le maximum de vitesse de réaction se produit pour le métal divisé à une température beaucoup plus basse que pour le métal massif. Cependant, ce phénomène pouvait être dû à l'échauffement important du milieu au cours de la réaction. Nous avons donc utilisé l'équation de bilan thermique donnée au paragraphe III-C pour calculer la température vraie du milieu à chaque instant et ainsi déterminer la température réelle du maximum de vitesse.

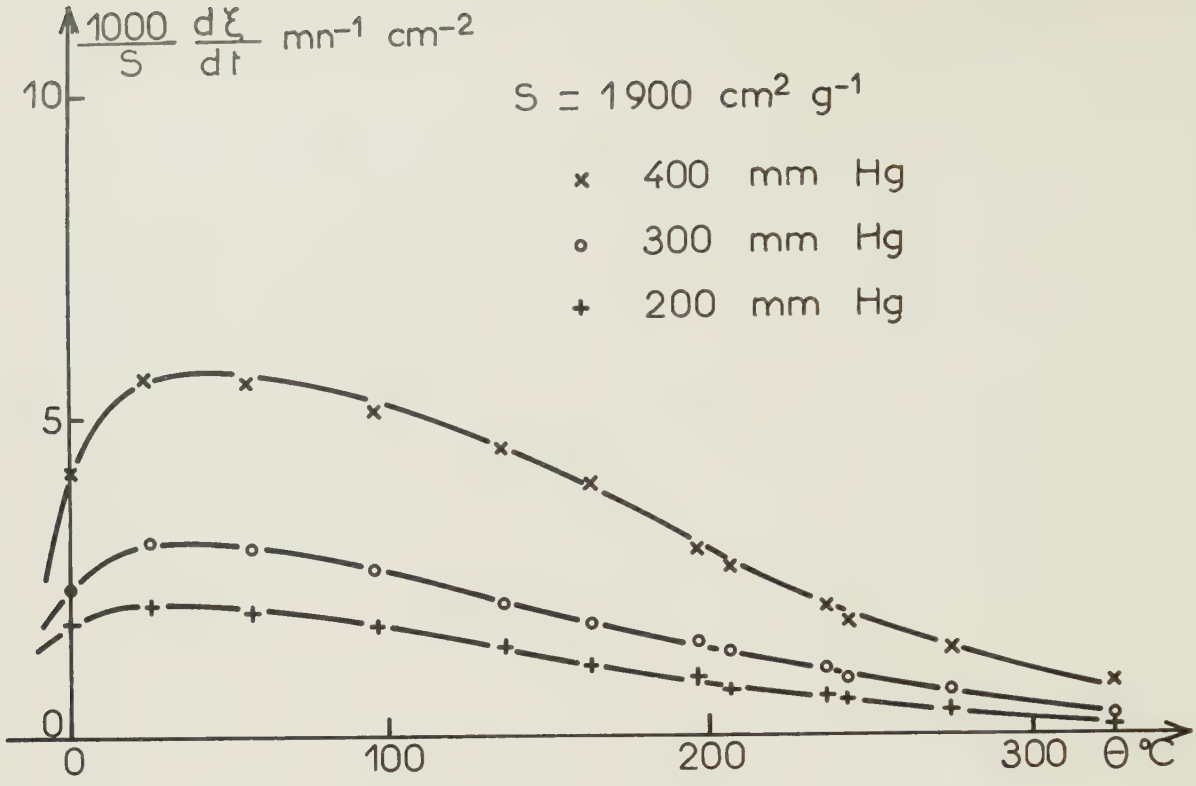


Figure 18

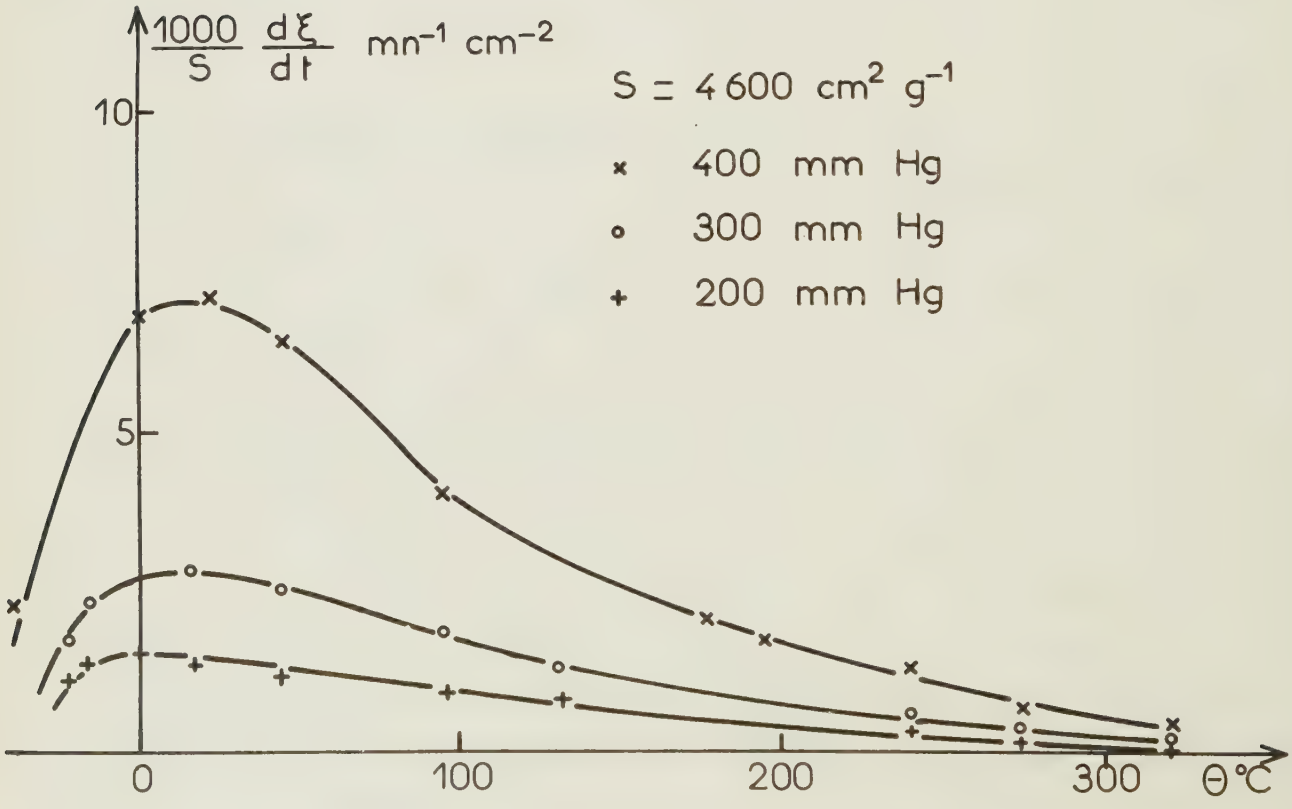


Figure 19

B. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE REELLE DU MAXIMUM DE VITESSE.

Nous avons écrit l'équation de bilan thermique

$$K(\theta - \theta_o) + \bar{c}\,\frac{d\theta}{dt} = n\,Q\,\frac{d\xi}{dt}$$

A partir des courbes non isothermes, il est possible de connaître $\frac{d\xi}{dt}$ à chaque instant. On a pu, pour chaque température initiale, obtenir un tableau tel que celui donné ci-après, correspondant à une réaction effectuée sous une température initiale de 94°C, la surface spécifique de l'échantillon étant 1900 $cm^2.g^{-1}$.

t en s	P mmHg	$\frac{d\xi}{dt}$ s^{-1}	$n\,Q\,\frac{d\xi}{dt}$	$K(\theta-\theta_o)$	$\bar{c}\,\frac{d\theta}{dt}$	$\theta_{i+1} - \theta_i$	$\theta-\theta_o$	θ	$\frac{1000}{s}\,\frac{d\xi}{dt}$ $mn^{-1}.cm^{-2}$
0,5	430	0,225	14,6	0	14,6			94	7,1
						21	21		
1	387	0,138	9	0,05	8,95			115	4,36
						13	34		
1,5	357	0,108	7	0,08	6,92			128	3,4
						10	44		
2	330	0,093	6,1	0,11	5,99			138	2,94
						9	53		
2,5	308	0,081	5,2	0,13	5,07			147	2,55
						7	60		
3	288	0,072	4,7	0,15	4,55			154	2,27
						13	73		
4	252	0,064	4,1	0,18	3,92			167	2,02
						11	84		
5	221	0,057	3,7	0,2	3,49			178	1,80
						10	94		
6	200	0,053	3,4	0,23	3,17			189	1,67

- TABLEAU V -

$\theta_{i+1} - \theta_i$: différence entre deux températures consécutives

θ : température réelle du milieu.

Ces différents tableaux conduisent à des figures telles que la figure 20 donnant les variations de pression, température et vitesse de réaction en fonction du temps. Sur cette figure, il est possible de déterminer pour la pression choisie, 250 mmHg par exemple, la température (point I) et la vitesse correspondante (Point J).

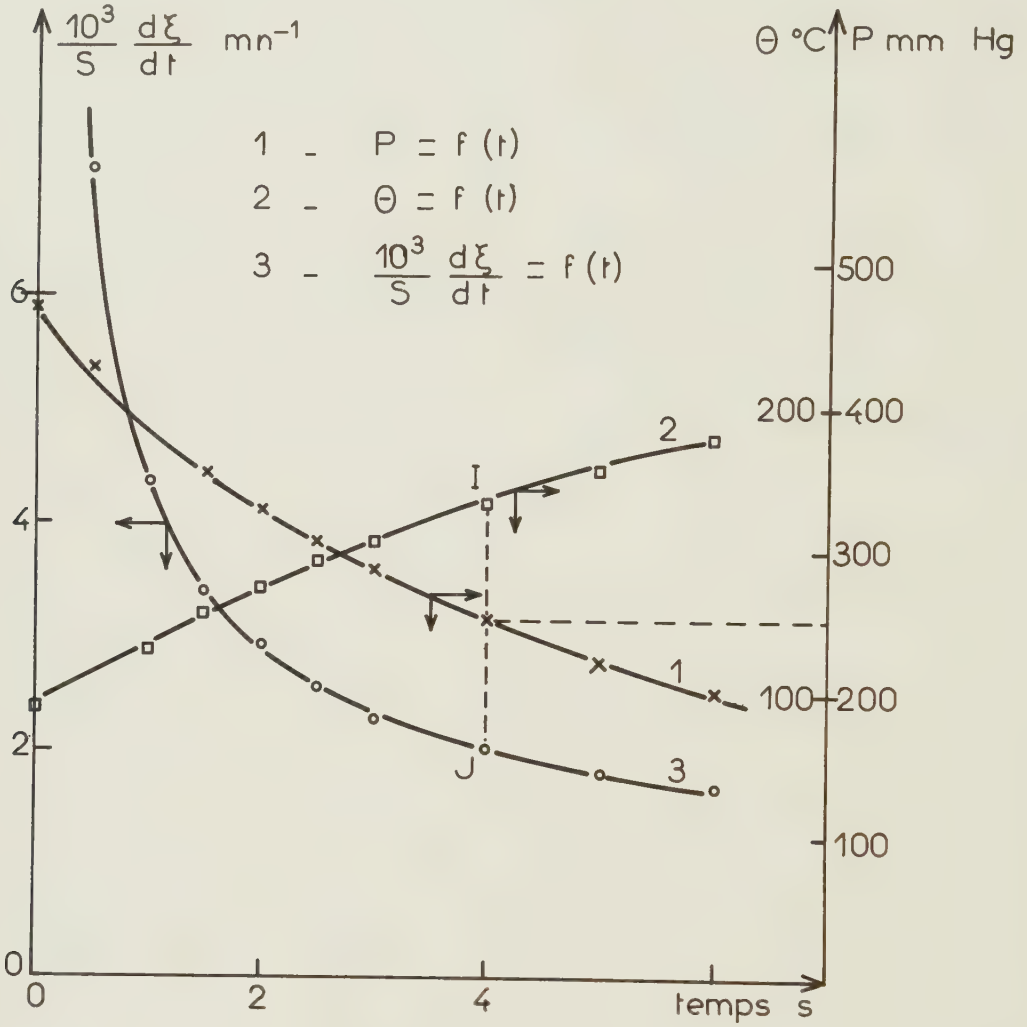


Figure 20

A partir de l'ensemble de ces figures, nous avons pu tracer les deux figures 21 et 22 donnant les variations de la vitesse $\frac{1000}{S}\frac{d\xi}{dt}$ en fonction de la température réelle du milieu. La surface spécifique étant de 1900 $m^2.g^{-1}$ et 4600 $m^2.g^{-1}$. Elles présentent un maximum autour de 100°C environ, donc nettement décalé par rapport à celui correspondant au métal massif placé vers 270°C. Pour être sûr que ce décalage est significatif, nous avons vérifié que les erreurs de la méthode proposée pour déterminer les températures de réaction vraie, sont bien

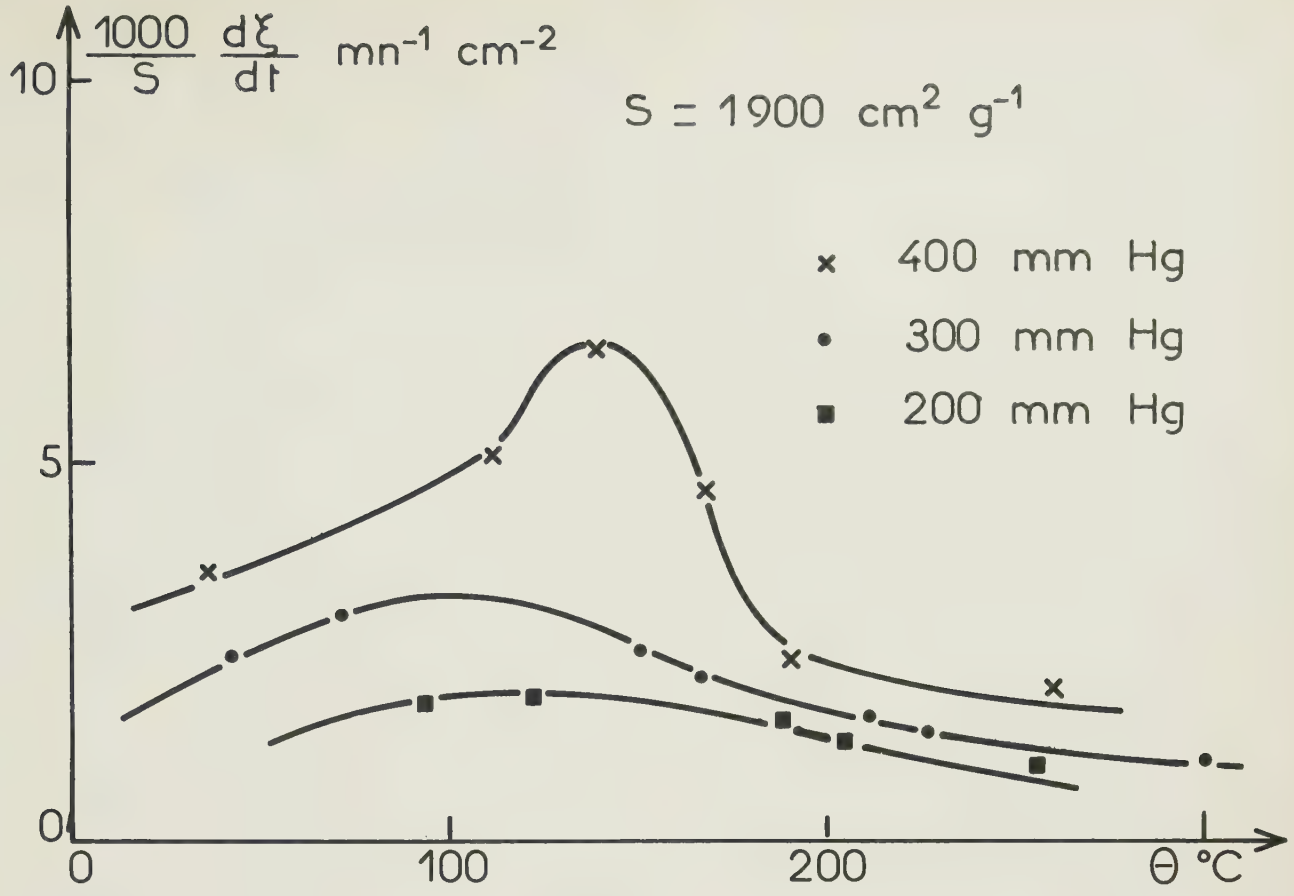


Figure 21

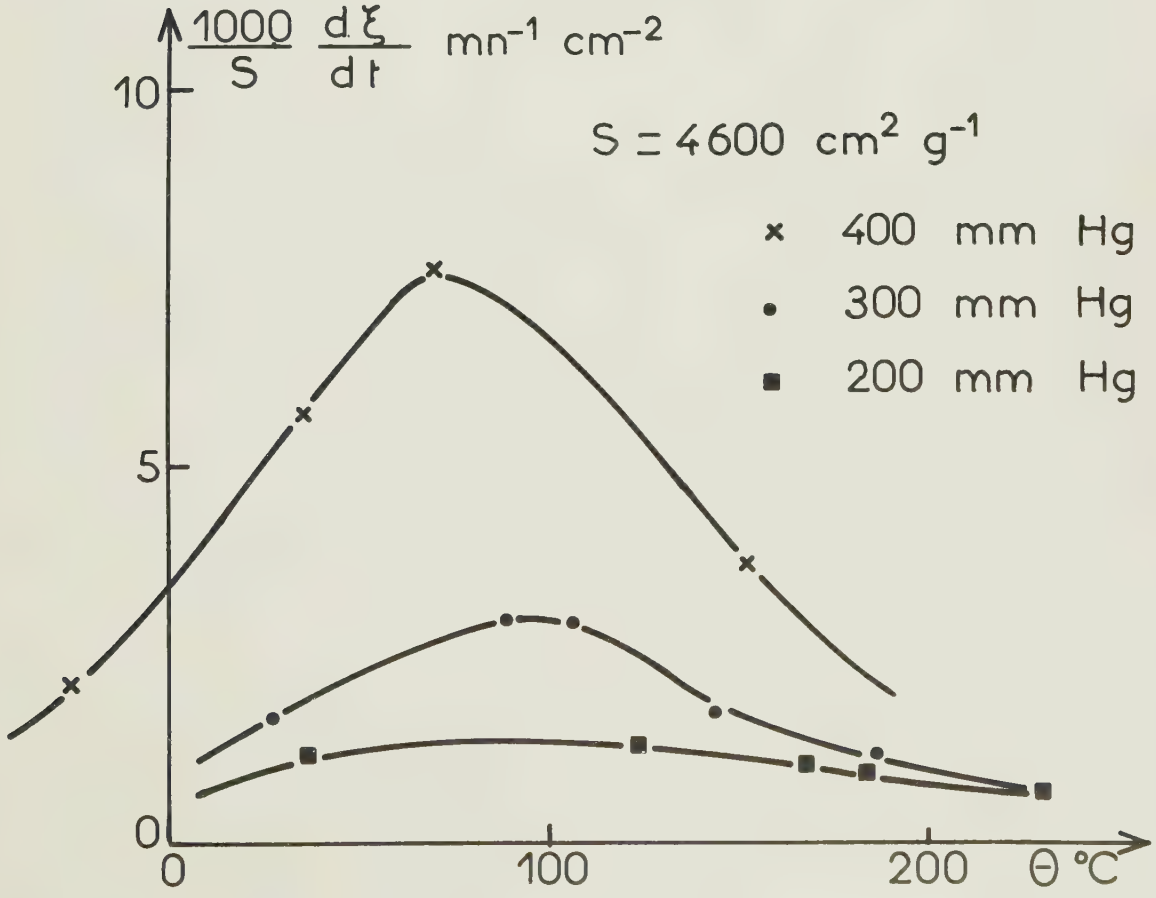


Figure 22

inférieures à 170°C. De plus, il ne fait aucun doute qu'à température ambiante, donc $\Theta - \Theta_o = 0$, la vitesse initiale est nulle pour le métal massif (indécelable avec notre appareillage) et très grande pour le métal divisé.

CONCLUSION

Nous pouvons résumer les résultats obtenus dans ce paragraphe de la façon suivante :

La cinétique d'hydrogénation de l'uranium divisé est de type "parabolique". Avec un uranium divisé dont la surface spécifique est 200 fois celle de l'uranium massif, la vitesse de réaction est 30 fois environ celle de l'uranium massif. A la division du métal correspond donc finalement une diminution de la vitesse par unité de surface. La variation de la vitesse de réaction avec la température présente un maximum vers 100°C décalé donc de 170°C par rapport à celui correspondant au métal massif.

Il est intéressant, à propos de ce dernier point, de signaler les résultats obtenus par BAUDIN, BESSON et CHEVALLIER (47) dans l'étude de l'hydruration d'alliage U - UC, l'hydrogène réagissant sur l'uranium de l'alliage et non sur le carbure. Ils trouvent un maximum de vitesse vers 235°C pour les fortes teneurs en uranium, maximum qui se déplace vers les basses températures quand la teneur en uranium diminue jusqu'à 95°C pour l'alliage 50/50. La teneur en uranium diminuant, cette phase devient de plus en plus dispersée et la surface de contact U - UC, au niveau de laquelle la réaction se fait préférentiellement, augmente. Ce phénomène est donc analogue à celui que nous avons étudié. Les auteurs l'attribuent uniquement aux surtempératures dues à la rapidité de la réaction. Nous venons de montrer que cela n'est pas suffisant pour expliquer l'écart obtenu et pensons, comme nous le développerons plus loin, qu'il doit être attribué à une différence de régime cinétique.

--- oOo ---

- CHAPITRE IV -

EVOLUTION DE LA SURFACE DE L'URANIUM ET DE SON HYDRURE AU COURS DES HYDROGENATIONS ET DESHYDROGENATIONS SUCCESSIVES A DIFFERENTES TEMPERATURES

--- oOo ---

Comme nous l'avons signalé, par hydrogénation et déshydrogénation successives de l'uranium massif, on obtient un métal de plus en plus pulvérulent. Ce type de manipulation est une méthode classique permettant de préparer des métaux divisés et d'en augmenter ainsi la réactivité (48)(49). Au cours de ces opérations, la surface de l'uranium et celle de son hydrure croissent. C'est ainsi que R.M. ALIRE et J.H. CRARY (50) préparent leurs échantillons d'uranium pulvérulent en vue d'étudier la réaction de celui-ci avec l'ammoniac deutéré ND_3. En faisant varier le nombre d'opérations, ils obtiennent des échantillons de surfaces spécifiques différentes et peuvent donc examiner l'influence de ce facteur sur la cinétique de la réaction. Cependant, aucune étude systématique de la division du métal n'est développée dans leur travail. Nous nous sommes donc proposés de préciser ce phénomène en nous intéressant au rapport des surfaces d'uranium et d'hydrure et à l'influence de la température sur celui-ci.

I - MESURE DES SURFACES - APPAREIL DE B.E.T. SOUS KRYPTON

Ces mesures de surface ont été effectuées par adsorption gazeuse dans un appareillage "volumétrique" en utilisant la théorie B.E.T.

Rappelons que l'équation B.E.T. peut s'écrire :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{C - 1}{CV_m}\frac{P}{P_o} + \frac{1}{CV_m}$$

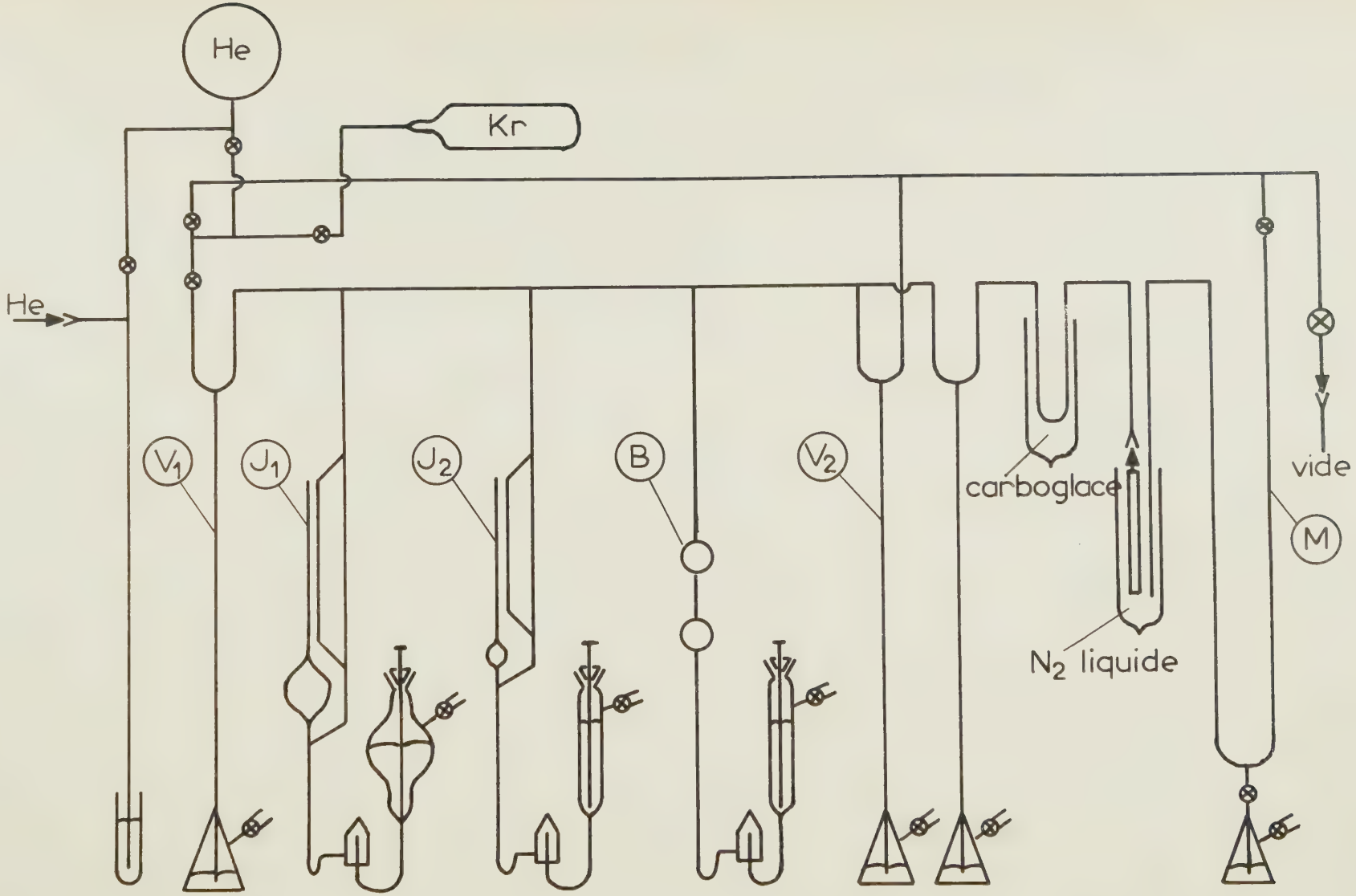


Figure 23

P : pression d'équilibre

P_o : pression saturante de l'adsorbat à la température considérée

V : volume adsorbé à la pression P

V_m : volume correspondant au remplissage total d'une couche adsorbée

C : un paramètre dépendant de l'adsorbant, de l'adsorbat, de la température d'adsorption.

La pente de la droite $\frac{P}{V(P_o - P)} = f(\frac{P}{P_o})$ permet de calculer V_m. Si on appelle σ l'encombrement superficiel d'une molécule d'adsorbat et v_m le volume molaire de celui-ci, la surface s'écrit :

$$S = \frac{V_m}{v_m} N\sigma \qquad N : \text{nombre d'Avogadro}$$

La précision sur de telles mesures est d'autant meilleure que le volume de gaz non adsorbé à l'équilibre est plus petit. Le diamètre des canalisations et le volume du porte-échantillon doivent donc être les plus faibles possibles. Cependant, lorsque la surface spécifique à mesurer est de l'ordre de 1 $m^2.g^{-1}$ ou moins, ce qui est notre cas, le volume non adsorbé devient nettement supérieur au volume adsorbé lorsque l'on utilise l'azote comme adsorbat. Il faut alors remarquer que le volume non adsorbé est proportionnel à la pression d'équilibre P, le volume adsorbé dépendant du rapport $\frac{P}{P_o}$. Il est donc avantageux de remplacer l'azote par un gaz dont la pression saturante à 77°K (température de l'azote liquide couramment utilisée) soit très inférieure à la pression atmosphérique. Nous avons opéré avec du krypton dont la tension de vapeur saturante est de quelques mmHg à 77°K.

De telles mesures de surface sous basse pression nécessitent des précautions particulières en ce qui concerne la mesure des pressions d'une part, la réalisation du vide et l'élimination des risques de fuite d'autre part. L'appareil que nous avons monté est représenté dans la figure 23.

- Un groupe de pompage Baudouin avec pompe à diffusion d'huile permet de réaliser un vide de 10^{-5} mmHg contrôlé par une jauge Penning (J.E.M. 6596).

- Le volume de travail est limité par les vannes V_1 et V_2. Afin d'éviter au maximum les fuites, les robinets y sont remplacés par des vannes à mercure.

- La mesure des pressions est faite avec précision au moyen des deux jauges de Mac LEOD J_1 et J_2, faites au laboratoire et dont les taux de compression ont été calculés de façon à ce qu'elles couvrent, l'une le domaine 10^{-4} - 10^{-1} mmHg, l'autre le domaine 10^{-3} - 10 mmHg.

On détermine les différents volumes morts avec de l'hélium par l'intermédiaire du dispositif à boules (B) préalablement étalonné.

- Les ballons (He) et (Kr) constituent les réserves d'hélium et de krypton.

- Le thermomètre à oxygène O, relié au manomètre M, permet de mesurer la température de l'azote liquide à partir de la tension de vapeur de l'oxygène liquide.

Toutes les canalisations du volume de travail à partir de la vanne V_1, cellule comprise, ont un diamètre intérieur D de 4 mm. Cette valeur est un compromis permettant de diminuer sensiblement le volume de travail en évitant cependant que la durée de chaque adsorption ne soit trop longue comme ce serait le cas avec des tubes capillaires. Les corrections d'effusion thermique ont été faites en utilisant la formule de LIANG (51) et les courbes de ROSENBEG et MARTEL (52), D étant donc fixé à 4 mm.

Précision des mesures

La précision de nos mesures est difficile à chiffrer, l'erreur commise sur les volumes adsorbés dépend en effet du nombre d'opérations réalisées. Disons que l'expérience nous a prouvé que les résultats de plusieurs mesures d'une même surface sont pratiquement identiques. Les calculs, assez fastidieux, nécessaires pour obtenir la surface de l'échantillon à partir des différentes hauteurs de mercure lues sur la jauge de Mac LEOD, ont été programmés. On obtient alors directement : l'équation de la meilleure droite passant par les différents points ainsi que l'écart de chacun d'eux à cette droite et la surface spécifique cherchée. Pour la surface la plus petite envisagée dans nos expériences, nous avons tracé les droites extrêmes encadrant cette meilleure droite et constaté que leurs pentes diffèrent de $\pm$ 2 % de la valeur choisie. Nous admettrons une précision de $\pm$ 2 % sur nos résultats.

Nous signalerons, pour terminer, que nous avons pris dans nos calculs pour valeur de l'encombrement superficiel d'une molécule de

krypton $\sigma = 19,5$ Å^2 et, pour valeur de la tension de vapeur du krypton P_o, celle du gaz en équilibre avec le solide à 77°K, c'est-à-dire sensiblement 1,7 mmHg. Rappelons en effet que le krypton étant solide à la température de l'azote liquide, on peut hésiter pour la valeur de P_o entre celle de la tension de vapeur du krypton solide $P_{o_{s(T)}} \simeq 1,7$ mmHg et celle du liquide surfondu extrapolée $P_{o_{l(T)}} \simeq 2,6$ mmHg. RANG et TEICHNER (53) indiquent que, lorsque le paramètre C est grand, de l'ordre de 100, la transformée B.E.T. est linéaire quelle que soit la tension de vapeur choisie dans un domaine de recouvrement $0,8 < \theta < 1,2$. Les deux méthodes conduisent à des résultats voisins à condition d'adopter des valeurs différentes pour σ considéré dès lors comme un paramètre. Dans notre cas, C est de l'ordre de 400. Si C est petit, de l'ordre de 10, on améliore la linéarité de la droite B.E.T. en choisissant $P_{o_{l(T)}} > P_{o_{s(T)}}$ ou même, comme l'indique HAYNES (54), une valeur supérieure à $P_{o_{l(T)}}$ et arbitraire. NICOLAION et TEICHNER (55) expliquent cette valeur supérieure arbitraire par une différence entre la température réelle de l'échantillon et celle mesurée du bain d'azote liquide, cette dernière lui étant inférieure. Notons enfin que σ est calculé à partir de la masse volumique ρ de l'adsorbat à l'état condensé qui sera donc pris, soit liquide, soit solide. En toute rigueur, la valeur de σ devrait dépendre de la valeur de P_o choisie. Cependant, la formule $\sigma = 1,53 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ (56) conduit à des valeurs de l'ordre de 15 Å^2, différentes de la valeur moyenne, 20 Å^2, choisie généralement par comparaison avec les mesures faites sous azote. Il est donc bien évident que nous ne supposons pas que nos mesures de surface donnent des valeurs absolues de la surface spécifique des échantillons, mais nous pensons qu'elles en donnent de bonnes mesures relatives.

II - HYDROGENATIONS ET DESHYDROGENATIONS - MODE OPERATOIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Cette étude a été faite dans l'appareil décrit précédemment (figure 4) en utilisant un réacteur type c (figure 5).

Nous avons réalisé, dans les mêmes conditions, mais à des températures initiales différentes, la série de manipulations suivantes : hydrogénation du métal à la température voulue, mesure de la surface de l'hydrure, déshydrogénation à 320°C pendant 1 h sous vide suivie de la mesure de la surface de l'uranium ainsi obtenu. Ces opé-

rations sont répétées jusqu'à obtention d'un uranium dont la surface est pratiquement constante. La masse de l'échantillon, pesée avec précision, est de 0,8 g environ. De telles séries de manipulations ont été effectuées à 320°C, 270°C, 220°C, 100°C et 0°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant, donnant pour chaque température la surface de l'uranium S_U et celle de son hydrure S_{UH_3}.

NOMBRE D'HYDROGENATIONS	0°C		100°C		220°C		270°C		320°C	
	S_{UH_3}	S_U	S_{UH_3}	S_U	S_{UH_3}	S_U	S_{UH_3}	S_U	S_{UH_3}	S_U
1	-	-	-	-	0,61	0,15	0,61	0,25	0,49	0,13
2	1,12	0,39	1,08	0,44	1,17	0,40	1,05	0,48	0,97	0,41
3	1,75	0,57	1,96	0,61	1,66	0,68	1,36	0,65	1,28	0,59
4	2,32	0,71	2,72	0,74	2,20	0,79	1,78	0,74	-	0,83
5	3,09	0,83	3,11	0,86	-	0,81	2,11	0,81	1,95	0,84
6	3,56	0,87	3,59	0,88	2,52	0,91	2,12	0,89	2,00	0,86
7	3,83	0,98	-	-	2,67	0,96			1,92	0,88
8	4,19	-	-	1,14					1,93	
9	-	1,13	4,29	1,19						
10	-	1,12	4,17	1,28						
11	4,69	1,10	4,43	-						
12	4,60	-								

- TABLEAU VI -

Les courbes des figures 24, 25, 26, 27, 28 traduisent ce tableau et permettent de suivre la variation des surfaces S_U et S_{UH_3} au cours des hydrogénations et déshydrogénations successives.

Nous constatons :

1°) Que la surface spécifique de l'hydrure est nettement supérieure à celle de l'uranium correspondant.

2°) Que ces surfaces augmentent au cours des opérations successives, tendant vers une valeur limite à partir de laquelle elles restent pratiquement constantes.

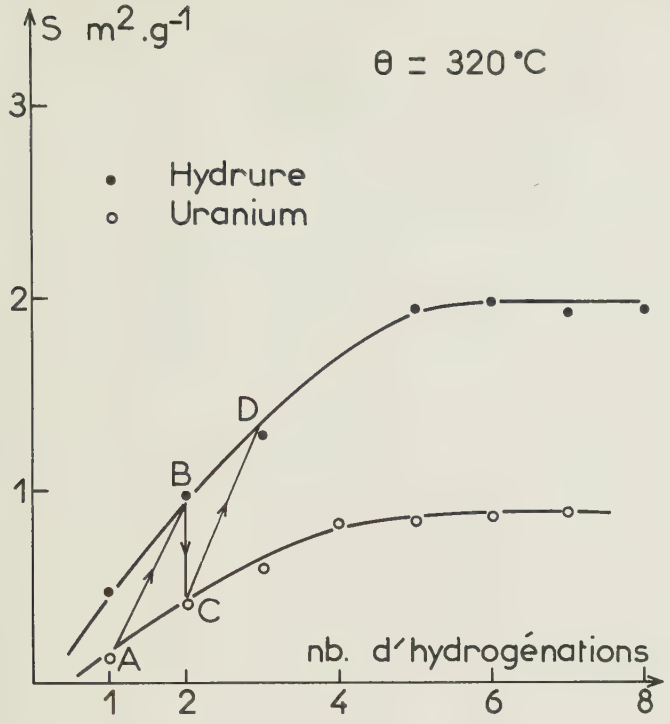


Figure 24

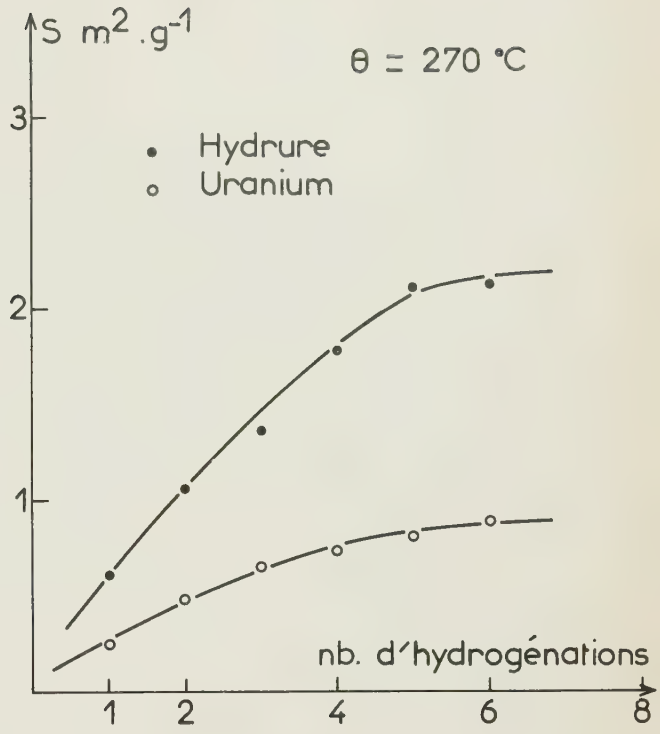


Figure 25

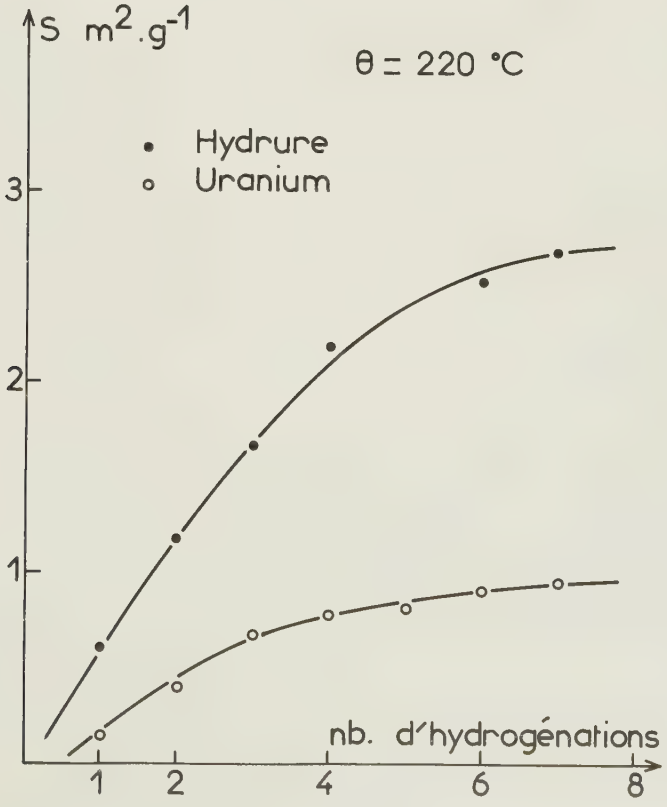


Figure 26

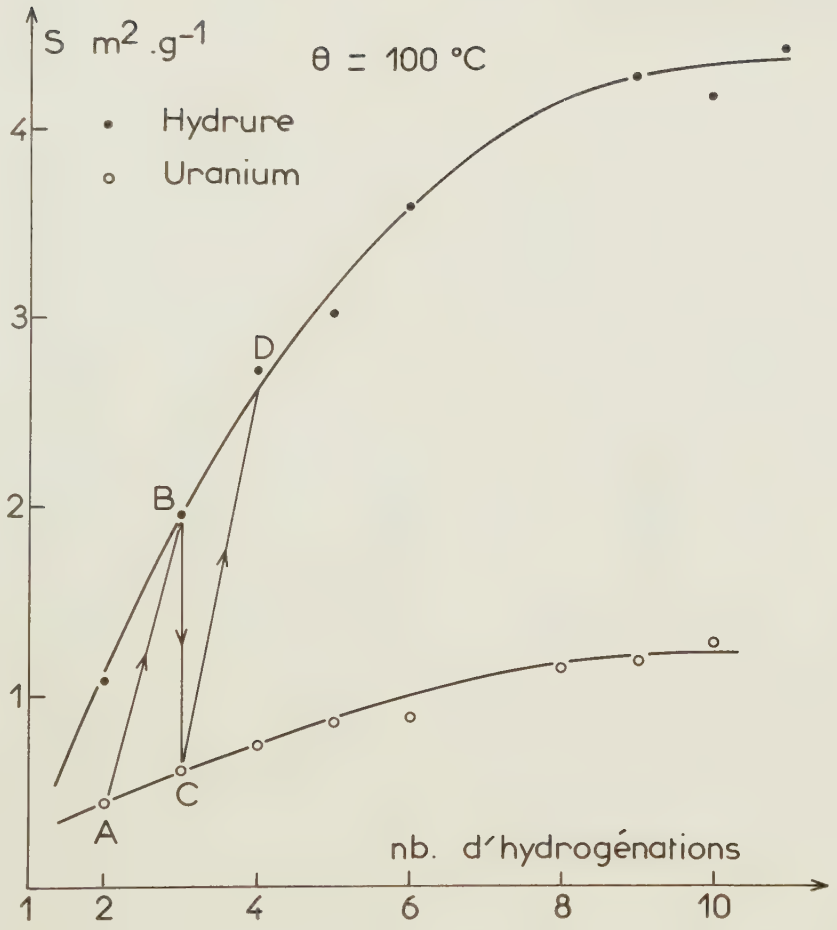


Figure 27

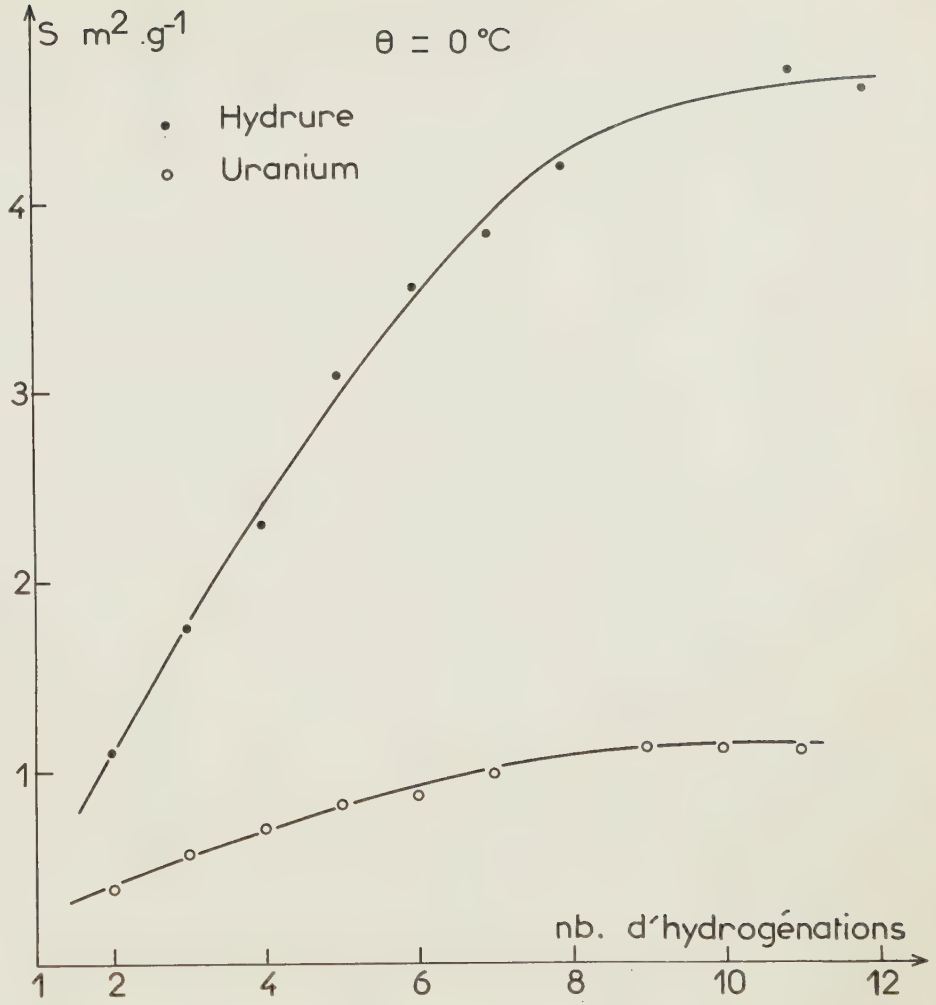


Figure 28

3°) Que la surface de l'hydrure est d'autant plus grande qu'il a été préparé à plus basse température.

III - DISCUSSION

L'uranium est plus dense que l'hydrure. Sa masse volumique est de 28,9 $g.cm^{-3}$ et celle de l'hydrure de 11 $g.cm^{-3}$. Il est donc normal que la transformation de l'uranium en hydrure s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique de l'échantillon et inversement. Il est possible de calculer la valeur que devrait prendre le rapport des surfaces spécifiques d'hydrure et d'uranium dans l'hypothèse où les échantillons étant formés de grains sphériques, homogènes non poreux, il n'y a ni agglomération, ni division de ceux-ci.

Le coefficient de PILLING et BEDWORTH (7), rapport d'un volume V_2 d'hydrure formé par la disparition d'un volume V_1 d'uranium, est de 1,72. Un grain d'uranium, de diamètre d_U et de volume $\frac{\Pi\ d_U^3}{6}$ donnera donc un grain d'hydrure de diamètre d_{UH_3} et de volume :

$$\frac{\Pi\ d_{UH_3}^3}{6} \text{ tel que } \frac{d_{UH_3}^3}{d_U^3} = 1{,}72 \text{ soit } \frac{d_U}{d_{UH_3}} = 0{,}833.$$

Les poudres formées par de tels grains auront alors des surfaces spécifiques S_U et S_{UH_3} telles que, d étant en μ, ρ en $g.cm^{-3}$ et S en $m^2.g^{-1}$

$$S_{UH_3} = \frac{6}{d_{UH_3} \cdot \rho_{UH_3}} \quad \text{et} \quad S_U = \frac{6}{d_{UH_3} \cdot 0{,}833 \cdot \rho_U}$$

soit : $\frac{S_U}{S_{UH_3}} = 0{,}7$ ou $\frac{S_{UH_3}}{S_U} = 1{,}43$

Nous distinguons, dans ce qui suit, d'une part l'évolution des surfaces spécifiques des échantillons lors de la déshydrogénation $UH_3 \rightarrow U$ toujours réalisée à 320°C, d'autre part cette même évolution lors de la réaction $U \rightarrow UH_3$ à différentes températures.

a) Passage $UH_3 \rightarrow U$

Nous avons, dans le tableau VII, noté les valeurs des surfaces spécifiques prises sur les courbes des figures 24, 25, 26, 27, 28 et les rapports $\frac{S_U}{S_{UH_3}}$ correspondants. Nous constatons que ceux-ci,

θ = 0°C			θ = 100°C			θ = 220°C			θ = 270°C			θ = 320°C		
S_{UH_3}	S_U	$\frac{S_U}{S_{UH_3}}$	S_{UH_3}	S_U	$\frac{S_U}{S_{UH_3}}$	S_{UH_3}	S_U	$\frac{S_U}{S_{UH_3}}$	S_{UH_3}	S_U	$\frac{S_U}{S_{UH_3}}$	S_{UH_3}	S_U	$\frac{S_U}{S_{UH_3}}$
1,1	0,42	0,38	1,12	0,46	0,41	0,58	0,18	0,31	0,60	0,28	0,46	0,44	0,16	0,36
1,77	0,56	0,32	1,96	0,6	0,31	1,16	0,45	0,39	1,05	0,47	0,45	0,94	0,44	0,47
2,4	0,69	0,29	2,62	0,74	0,28	1,66	0,65	0,39	1,46	0,64	0,44	1,36	0,64	0,47
2,96	0,81	0,27	3,15	0,88	0,28	2,08	0,78	0,37	1,80	0,75	0,41	1,69	0,8	0,47
3,47	0,92	0,26	3,58	1	0,28	2,38	0,85	0,36	2,08	0,83	0,40	1,90	0,87	0,45
3,91	1,01	0,26	3,88	1,1	0,28	2,57	0,90	0,35	2,16	0,86	0,40	1,99	0,90	0,45
4,24	1,08	0,25	4,14	1,18	0,28	2,67	0,94	0,35						
4,43	1,12	0,25	4,27	1,21	0,28									
4,54	1,13	0,25	4,34	1,22	0,28									
4,61	1,14	0,24												

- TABLEAU VII -

compris entre 0,25 et 0,5 suivant la valeur de la surface de l'hydrure et sa température de formation, sont nettement inférieurs à la valeur théorique 0,7. Notons que, même en effectuant la déshydrogénation le plus rapidement possible pour minimiser les phénomènes de frittage, nous n'avons jamais pu obtenir une valeur de la surface de l'uranium se rapprochant de celle prévue ci-dessus : S_U/S_{UH_3}, demeure plus petit que 0,7. Et pourtant, en prolongeant le chauffage de l'uranium ainsi obtenu au-delà d'une heure, on constate une diminution de sa réactivité vis-à-vis de l'hydrogène, mais sans modification sensible de sa surface spécifique. Il faut donc admettre qu'au cours de la déshydrogénation se produit une agglomération des grains d'uranium au fur et à mesure de leur formation ; le chauffage ultérieur de l'échantillon ainsi préparé entraînerait une sorte de recuit qui diminuerait le nombre de défauts, donc de germes potentiels donc aussi la réactivité.

b) Réaction $U \rightarrow UH_3$

Nous avons, dans le tableau VII, porté sur une même ligne les valeurs S_U de la surface de l'uranium produit par la décomposition d'un hydrure de surface S_{UH_3}. Nous pouvons, à partir de ce même tableau, trouver les valeurs de la surface S_{UH_3} d'un hydrure formé à partir d'un uranium de surface S_U. Il suffit de prendre la surface de l'uranium sur une ligne et celle de l'hydrure correspondant sur la ligne inférieure (exemple : à $\Theta = 0°C$, un uranium de surface $S_U = 0,42$ donne un hydrure de surface $S_{UH_3} = 1,77$).

Une étude analogue à celle faite précédemment nous permet alors de constater que le rapport de la surface de l'hydrure à celle de l'uranium est nettement supérieur à la valeur calculée, 1,43. Il varie en effet de 6 à 2 suivant la température. La surface de l'hydrure est donc plus grande que celle prévue par le taux d'expansion.

Ceci peut s'expliquer assez facilement : par suite de la grande différence de masse volumique de l'uranium et de l'hydrure, la maille d'hydrure se formant à partir du réseau de l'uranium a tendance à créer des tensions amenant l'éclatement du grain. Plus la vitesse de formation de l'hydrure est grande, plus les contraintes mécaniques se font brutalement ; le solide les supporte moins bien, ce qui favorise l'éclatement des grains. Ceci explique que les hydrures obtenus à des températures initiales de 100°C et 0°C aient des surfaces plus grandes que ceux préparés à plus haute température (rappelons que la vitesse de

réaction passe par un maximum au voisinage de 0°C lorsque le métal est divisé). De plus, sur un tableau analogue au tableau VII, mais recomposé comme nous l'indiquons au début de ce paragraphe (II), on peut constater que S_{UH_3}/S_U décroît au cours des opérations successives. On peut admettre que la taille des grains diminuant, les tensions créées au cours de l'hydrogénation sont plus faibles et l'éclatement de moins en moins important.

CONCLUSION

Il est intéressant de signaler un travail similaire de K.J. BARD, J.P. BERTINO et D.L. BUNKER (49) qui préparent un dioxyde d'uranium activé UO_2 par des cycles d'oxydation et réduction de celui-ci $UO_2 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$.., la phase U_3O_8 étant de structure très différente de UO_2. Une seule température d'oxydation (400°C) et de réduction (600°C) est envisagée ; la surface de UO_2 croît de 0,42 à 2,2 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur atteinte au bout de 8 opérations n'évolue pas au cours de cycles ultérieurs. Les auteurs attribuent l'augmentation de surface de leur échantillon au passage progressif d'un état initial formé d'agrégats compacts de cristallites à un état final où celui-ci se présente sous forme d'agglomérats largement fissurés. Cette évolution peut se faire grâce au passage de la phase UO_2 à la phase U_3O_8 de structure très différente qui permet de séparer les cristallites adhérents dans les agrégats initiaux.

Nous pensons qu'un phénomène analogue se produit au cours de nos cycles d'hydrogénations-déshydrogénations. L'hydrogène réagissant sur l'uranium fait éclater les grains de celui-ci en formant l'hydrure, trajet AB, figure 24 ; celui-ci redonne l'uranium par déshydrogénation, trajet BC, figure 24, mais il y a reagglomération partielle, l'échantillon obtenu doit être fissuré, sa surface spécifique est supérieure à celle de l'uranium précédent, point C, au-dessus du point A. Cependant, la surface de l'échantillon augmentant, les agglomérats sont de moins en moins compacts, l'éclatement de moins en moins important et on atteint une surface telle que la division par hydrogénation est compensée par l'agglomération au cours de la déshydrogénation. A ce stade, les surfaces d'U et d'UH_3 n'évoluent pratiquement plus et atteignent donc leur valeur limite.

--- oOo ---

DISCUSSION GENERALE

--- oOo ---

Avant de proposer un modèle théorique, rappelons que celui-ci doit prévoir essentiellement une dualité du mécanisme cinétique. Cette dualité se révèle au niveau de la loi de vitesse que nous avons proposée. Elle se manifeste aussi dans l'évolution des courbes cinétiques avec la division du métal qui, de sigmoïdes sur le métal massif, deviennent "paraboliques" sur le métal divisé. C'est à elle que nous attribuerons le fait que la vitesse ne varie pas avec la température de la même façon suivant que le métal est massif ou divisé, ainsi que la variation non linéaire de cette même vitesse avec la surface spécifique.

I - CHOIX DES HYPOTHESES DE BASE

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette dualité :

a) On peut imaginer que le mécanisme lié au paramètre k_1 de notre loi cinétique et conduisant à des régimes paraboliques soit du type diffusionnel habituel en cinétique hétérogène, c'est-à-dire que la diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure freine l'attaque. Plusieurs raisons nous font rejeter cette hypothèse. Tout d'abord, on ne voit pas comment ce mécanisme qui suppose une adhérence de l'hydrure sur le métal pourrait se conjuguer avec le mécanisme nucléationnel traduit par la présence du paramètre k_2. D'autre part, il est difficile d'expliquer pourquoi un tel mécanisme serait prépondérant dans le cas du métal divisé en diminuant la vitesse par unité de surface.

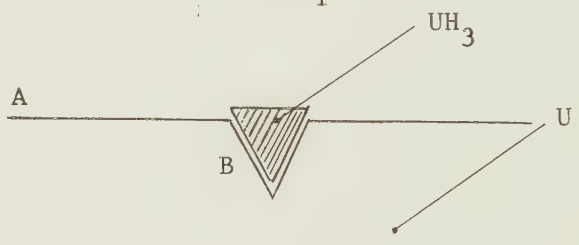
b) On peut supposer que les différentes régions du solide ne possèdent pas la même réactivité et, effectivement, les arêtes vives réa-

gissent beaucoup plus vite que les faces des lamelles. Sur les faces, l'attaque se ferait suivant un mécanisme lent, mais sur une surface relativement grande.

Sur les arêtes, le mécanisme serait assez rapide pour que, localement, la pression du gaz tombe à la valeur P_e d'équilibre, ce qui se traduirait par un mécanisme diffusionnel en phase gazeuse contrôlée par le gradient de pression, soit en première approximation $(P - P_e)$ ou encore $(\xi - \xi_e)$. La division du métal favoriserait la création de régions qui seraient les analogues des arêtes vives du métal massif. Le freinage constaté dans le cas du métal divisé proviendrait de la moins bonne accessibilité de la surface dans ce cas, mais il paraît difficile d'admettre que la pression du gaz puisse ne pas avoir la même valeur en tout point au voisinage du métal massif. Par contre, l'idée d'une plus ou moins bonne accessibilité de la surface nous conduit à formuler une troisième hypothèse que nous adopterons.

II - ACCESSIBILITE DE LA SURFACE

On suppose que l'attaque provoque une fissuration du type indiqué par la figure 29. La réaction se fait donc simultanément sur des régions telles que A (fig. 29), que le gaz atteint librement, et des régions telles que B, moins accessibles. Aux premières serait lié le paramètre k_2, au secondes le paramètre k_1.



- FIGURE 29 -

a) Dans le cas du métal massif, au tout début de la réaction, seules interviennent les régions du premier type, puis les régions du second type contribuent à leur tour au phénomène.

Cette hypothèse nous permet d'expliquer l'évolution progressive de la forme des courbes cinétiques lorsque la température croît. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre IV, plus rapide est le processus, plus grande est la surface de l'hydrure obtenue, donc plus importante la fissuration de l'uranium en cours de réaction. La proportion

de surface réagissant suivant un régime contrôlé par k_1 augmente et les courbes sigmoïdes sont de moins en moins symétriques prenant une allure presque "parabolique".

Cependant, au début de la réaction lorsque ξ est nul la contribution de k_2 est nulle, seul apparaît k_1 et, par conséquent, le régime qui lui est lié. Or, à ce moment, on peut penser que la fissuration ne s'est pas encore produite et pourtant notre modèle nous fait prévoir que seul doit se manifester le régime lié à k_2. En fait, il peut déjà y avoir des canaux dans le métal primitif. En outre, une attaque fissurante du type PROUT et TOMPKINS doit en créer pour des degrés d'avancement trop faibles pour être appréciables par nos mesures cinétiques. Par la suite, de nouveaux canaux apparaissent continuellement par attaque fissurante et il en disparaît simultanément par détachements de grains d'hydrure.

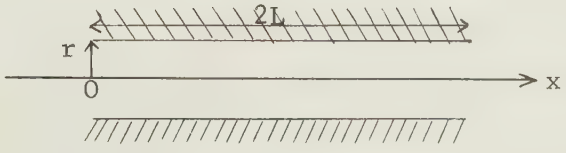
b) Dans le cas du métal divisé, les canaux sont initialement nombreux. Il y a ceux dus aux fissurations produites antérieurement et ceux réalisés par les espaces intergranulaires.

De cette analyse, nous pouvons tirer deux nouvelles conclusions toutes deux vérifiées. Sur le métal divisé le régime prépondérant est celui lié à k_1, il lui correspond des courbes d'allure "parabolique". La surface étant alors moins accessible que dans le cas du métal massif, la vitesse varie avec la surface, non pas suivant une loi linéaire, mais plutôt suivant une loi en S^m, m étant plus petit que 1.

Ceci nous conduit à rappeler le travail de THIELE (57)(58)(59) au sujet de l'influence relative des dimensions des pores et des valeurs des constantes de vitesse sur les résultats cinétiques obtenus lors de réactions sur ou en présence de corps poreux.

III - MODELE DE THIELE

Considérons un canal cylindrique de longueur 2L et de rayon r (fig. 30).



- FIGURE 30 -

Appelons c_g la concentration du gaz réagissant, H_2 dans notre cas, dans la phase gazeuse libre au-dessus du métal, soit en $x = 0$ et $x = 2L$. Pour $x \neq 0$ ou $\neq 2L$, la concentration prend une valeur c qui peut être différente de c_g, n désignant le nombre de molécules de gaz et D son coefficient d'autodiffusion. La loi de FICK donne :

$$\frac{dn}{dt} = - \Pi \ r^2 \ D \frac{\partial c}{\partial x}$$

En régime stationnaire, entre deux sections droites distantes de dx, la variation du nombre de molécules qui diffusent est égale à la vitesse de réaction sur l'élément de paroi du pore

$$\Pi \ r^2 \ D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = 2 \Pi r \ v \ dx$$

v étant la vitesse de réaction par unité de surface.

La solution de cette équation dépend de la forme de la relation $v = f(c)$.

- Si $v = (\frac{k}{S})\ c$, on montre que la vitesse de réaction dans le demi-pore s'écrit :

$$V = \frac{\Pi r^2 \ D \ C_g}{L} h_1 \ \tanh h_1$$

avec h_1 module de THIELE $h_1 = L\sqrt{\frac{2 \ k/S}{r \ D}}$

h_1 est grand pour des réactions rapides se produisant dans des canaux fins. La vitesse observée est du premier ordre par rapport à C_g, mais ne varie par linéairement avec S.

- Si $v = (\frac{k}{S})\ c^2$, on définit un nouveau module $h_2 = L\sqrt{\frac{(2k/S \ C_g)}{r \ D}}$ et la vitesse dans le demi-pore s'écrit :

$$V = \Pi \ r^2 \ D\sqrt{\frac{2 \ k/S}{r \ D} \ \frac{2}{3} \ (C_g^3 - C_c^3)}$$

C_c étant la concentration en $x = L$.

Dans ce cas, V ne suit pas une loi en c^2 comme v. De manière plus générale, on démontre que, pour les valeurs élevées du module, si v suit une loi en c^n, V suit une loi en C^a avec :

$$a = \frac{n + 1}{2}$$

Après généralisation au cas de canaux de géométrie variée, on arrive au tableau ci-après pour des valeurs extrêmes de h.

	Surface : m d'une loi en S^m	Ordre apparent a	Energie d'activation
Valeurs faibles du module	1	n	E
Valeurs élevées du module	1/2	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E}{2}$
Diffusion type KNUDSEN et faibles valeurs du module	0	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E}{2}$

L'utilisation de la théorie de THIELE dans notre travail suppose qu'on y fasse figurer, non pas une vitesse suivant une loi en kc^n, mais celle dérivant de la loi cinétique plus compliquée de PROUT et TOMPKINS. De plus, il faudra considérer des régimes non stationnaires. Tout ceci conduit à des équations différentielles qu'on ne sait pas résoudre. Cependant, nous allons voir qu'en raisonnant de manière approchée, nous arrivons à des conclusions comparables à celles de THIELE.

En se rappelant que $\xi = \frac{P_o - P}{P_o}$ et en considérant une région où ξ_e est voisin de 1, on peut voir que notre loi de vitesse donne :

$$- \frac{dP}{dt} = (k_1 + k_2 \frac{P_o - P}{P_o}) P \qquad (7)$$

Si la contribution de k_1 est négligeable, ce qui correspond au régime nucléationnel, elle se ramène à :

$$- \frac{dP}{dt} = k_2 P \frac{P_o - P}{P_o} \qquad (8)$$

A l'intérieur des canaux, on peut supposer que le régime est chimiquement du même type, mais avec une valeur xP de la pression inférieure à P, x étant inférieur à 1. L'équation de vitesse s'écrit, dans ce cas :

$$- \frac{dP}{dt} = k_2 \, xP \frac{P_o - xP}{P_o} = k_2 \, xP \, (1 - \frac{xP}{P_o}) \qquad (9)$$

La loi cinétique globale prend la forme :

$$- \frac{dP}{dt} = k_2 P \frac{P_o - P}{P_o} + k_2 \, xP \, (1 - \frac{xP}{P_o}) = P \left[k_2 \, x \, (1 - \frac{xP}{P_o}) + k_2 \frac{P_o - P}{P_o} \right] \qquad (10)$$

D'où, par identification des expressions 10 et 7 :

$$k_1 = k_2 x \ (1 - \frac{xP}{P_o})$$

avec $x = f(t, \xi, S, P_o)$.

Si $\frac{xP}{P_o}$ est petit devant 1, $k_1 \neq k_2 x$ et l'équation (9) s'écrit :

$$- \frac{dP}{dt} = k_2 \ xP \qquad (11)$$

équation représentant un régime à vitesse constamment décroissante.

Nous constatons que la division du métal se traduit par une diminution de l'ordre apparent et que la vitesse ne varie pas linéairement avec la surface quand on passe du métal massif au métal divisé. En effet, si k_2 est proportionnel à S, x par contre doit logiquement diminuer quand S croît.

IV - ETUDE DU PARAMETRE k_2

k_2 étant une constante de vitesse, nous proposons de paramétrer la courbe $k_2 = f(t)$ de la figure 15 par la relation :

$$k_2 = A_2 \ e^{- \frac{E_2}{RT}}$$

Mais la vitesse de réaction étant nulle en T = 0°K et $T = T_e$, température d'équilibre correspondant à la pression P_o, on peut admettre que la grandeur E_2 variant avec la température est infinie pour ces deux valeurs. Elle serait donnée par la relation :

$$\frac{E_2}{R} = \frac{A}{T \ (T_e - T)^n}$$

d'où :

$$k_2 = A_2 \ e^{- \frac{A}{T^2 (T_e - T)^n}}$$

Cette relation prévoit que k_2 passe par un maximum pour une valeur T_M de T telle que $T_M = \frac{2T_e}{n+2}$. On a $T_M = 523°K$ et $T_e = 686°K$, ce qui donne n = 0,62. Si k_2 suit la loi proposée, la variation de $\log_{10} k_2$ en fonction de :

$$\frac{1}{T^2 (T_e - T)^n}$$

doit être linéaire.

Le tableau VIII et la figure 31, qui en dérive, montrent qu'il en est bien ainsi au-dessous de 230°C environ.

T	$\log_{10} k_2$	$\frac{10^7}{T^2(T_e - T)^n}$
375	$\bar{2},78$	2,02
400	$\bar{1},04$	1,87
425	$\bar{1},26$	1,76
450	$\bar{1},43$	1,66
475	$\bar{1},52$	1,59
500	$\bar{1},54$	1,57
550	$\bar{1},50$	1,57
575	$\bar{1},40$	1,63

- TABLEAU VIII -

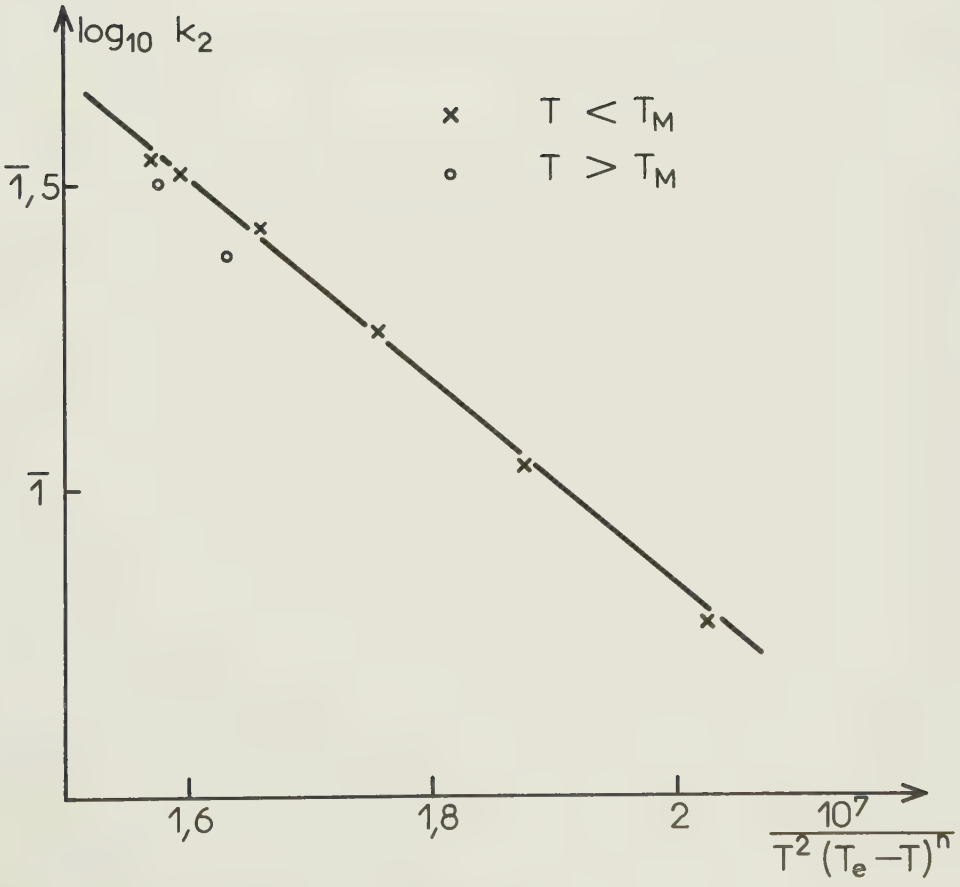


Figure 31

On conçoit facilement que le paramétrage soit moins bon au-delà de cette température, la loi de vitesse étant elle-même moins bien vérifiée dans ce domaine.

V - PASSAGE DE LA VITESSE PAR UN MAXIMUM

Il est difficile de retrouver mathématiquement le phénomène du passage de la vitesse par un maximum sur notre loi de vitesse prise dans toute sa généralité. Aussi, ne considérons nous que deux cas particuliers.

a) Nous supposons $x = 1$, ce qui donne $k_1 = k_2$. Ce cas conviendrait mieux au métal massif qu'au métal divisé. La loi cinétique s'écrit alors :

$$\frac{d\xi}{dt} = 2\ k_2\ \xi\left(1 - \frac{\xi}{\xi_e}\right)$$

Nous avons montré (60) que si E_2 était considéré comme constant, P_e variant avec la température suivant la relation :

$$P_e = B\ e^{\frac{2}{3}\frac{\Delta H}{RT}}$$

La vitesse mesurée par $\frac{dP}{dt}$ devait passer par un maximum pour une température définie par :

$$E_2 + \frac{2}{3}\Delta H\ \frac{P_e}{P - P_e} \cdot \frac{P_o - P}{P_o - P_e} = 0$$

Mais P_e étant faible dans le domaine considéré, cette relation conduit à une valeur de E_2 très faible.

En réalité, comme nous venons de le voir, E_2 n'est pas constant. Si on prend pour k_2 la loi proposée au paragraphe V, l'équation $\frac{d}{d\theta}\left(\frac{d\xi}{dt}_{\xi}\right) = 0$ n'a pas alors de solution simple. Elle indique cependant que la température du maximum de vitesse θ_m doit être supérieure à celle du maximum de k_2. D'autre part, dans un domaine où $\xi_e = 1$, l'équation (8) du paragraphe II prévoit que $\frac{d\xi}{dt}$ pour ξ donné ou $\frac{dP}{dt}$ pour P donnée, passe par un maximum pour la même température que k_2 lui-même. Expérimentalement, les deux maxima sont dans le même domaine de température, la température du maximum de vitesse étant légèrement supérieure à celle du maximum de k_2.

Ce qu'il convient de noter c'est que la température θ_m du maximum de vitesse est très inférieure à la température θ_e d'équilibre

(correspondant à la pression P_o). L'équilibre se fait "sentir" du point de vue cinétique dans une région où $P_e \simeq 0$ donc bien avant que la décomposition de l'hydrure puisse être mise en évidence et, par conséquent, la seule considération de cette éventualité matérialisée par ξ_e dans la loi de vitesse ne suffit pas.

b) Nous supposons $x < 1$ cas correspondant mieux au métal divisé.

Le freinage diffusionnel est alors important. L'équation (11) du paragraphe III correspondant à un tel régime montre que x, fonction de la température, intervient dans l'équation cinétique. L'équation $\frac{d}{d\theta}\left(\frac{dP}{dt}\right)_P = 0$ contenant à la fois les variations de k_2 et de x avec la température ne peut avoir la même solution que dans le cas précédent. La position du maximum de vitesse sera donc différente. La connaissance a priori de x n'étant pas acquise, nous ne pouvons aller au-delà de ce raisonnement qualitatif.

Nous pensons donc pouvoir dire que l'attaque de l'uranium massif par l'hydrogène se fait simultanément par un mécanisme nucléationnel et par un mécanisme diffusionnel, ce dernier étant favorisé lorsque la température croît. Par division du métal, le mécanisme diffusionnel devient prépondérant. Dans les deux cas métal massif ou métal divisé, la vitesse passe par un maximum quand la température varie. L'évolution du régime cinétique permet d'expliquer le décalage de la position des maxima. On voit ainsi que des conditions purement physiques peuvent modifier radicalement une loi cinétique au point de changer l'allure de la variation de la vitesse avec la température souvent considérée comme typique du phénomène étudié.

--- oOo ---

- T R O I S I E M E P A R T I E -

ETUDE CINETIQUE DE LA SYNTHESE DU FLUOBORATE DE STRONTIUM

$$2BF_3 + Sr\,F_2 \longrightarrow Sr\,(BF_4)_2$$

-=-=-=-=-=-=-

Nous avons étendu notre travail sur les réactions équilibrées à l'étude de la synthèse directe du fluoborate de strontium. En effet, dans le domaine des pressions inférieures à la pression atmosphérique, cette réaction du type solide + gaz $\rightleftharpoons$ solide est reversible pour des températures inférieures à 350°C.

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

La synthèse directe du fluoborate de strontium anhydre a été réalisée pour la première fois par DE PAPE et RAVEZ (61) par action du trifluorure de bore gazeux sous la pression atmosphérique sur le fluorure de strontium pulvérulent à 300°C. Une étude radiocristallographique leur a montré qu'il n'existait ni solution solide, ni composé intermédiaire entre $Sr\,F_2$ et $Sr(BF_4)_2$.

A. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE $Sr\,F_2$ et $Sr(BF_4)_2$

Le fluorure de strontium est un solide blanc de structure cubique à faces centrées dont la masse volumique est 4,24 $g.cm^{-3}$. Il est très stable à l'air.

La structure du fluoborate de strontium est orthorombique (61), les paramètres de la maille étant a = 9,55 Å, b = 9,23 Å, c = 13,80 Å. Chaque maille contient 8 motifs $Sr(BF_4)_2$ (63). La densité calculée est alors 2,786 $\pm$ 0,004 (61). La densité mesurée par picnométrie est 2,79 $\pm$ 0,05 (63).

B. EQUILIBRE $2BF_3 + Sr\,F_2 \rightleftharpoons Sr(BF_4)_2$

Les pressions de dissociation P_e ont été déterminées de la façon suivante (62) : à température donnée, on part de $Sr(BF_4)_2$ pur, sous une pression de BF_3 suffisante pour éviter la dissociation. On abaisse progressivement cette pression P_1 par des prélèvements successifs de BF_3 envoyés dans une enceinte auxiliaire où on mesure une pression P_2. Un équilibre monovariant se traduit par un palier horizontal sur la courbe $P_1 = f(P_2)$. La valeur de P_1 correspondante est

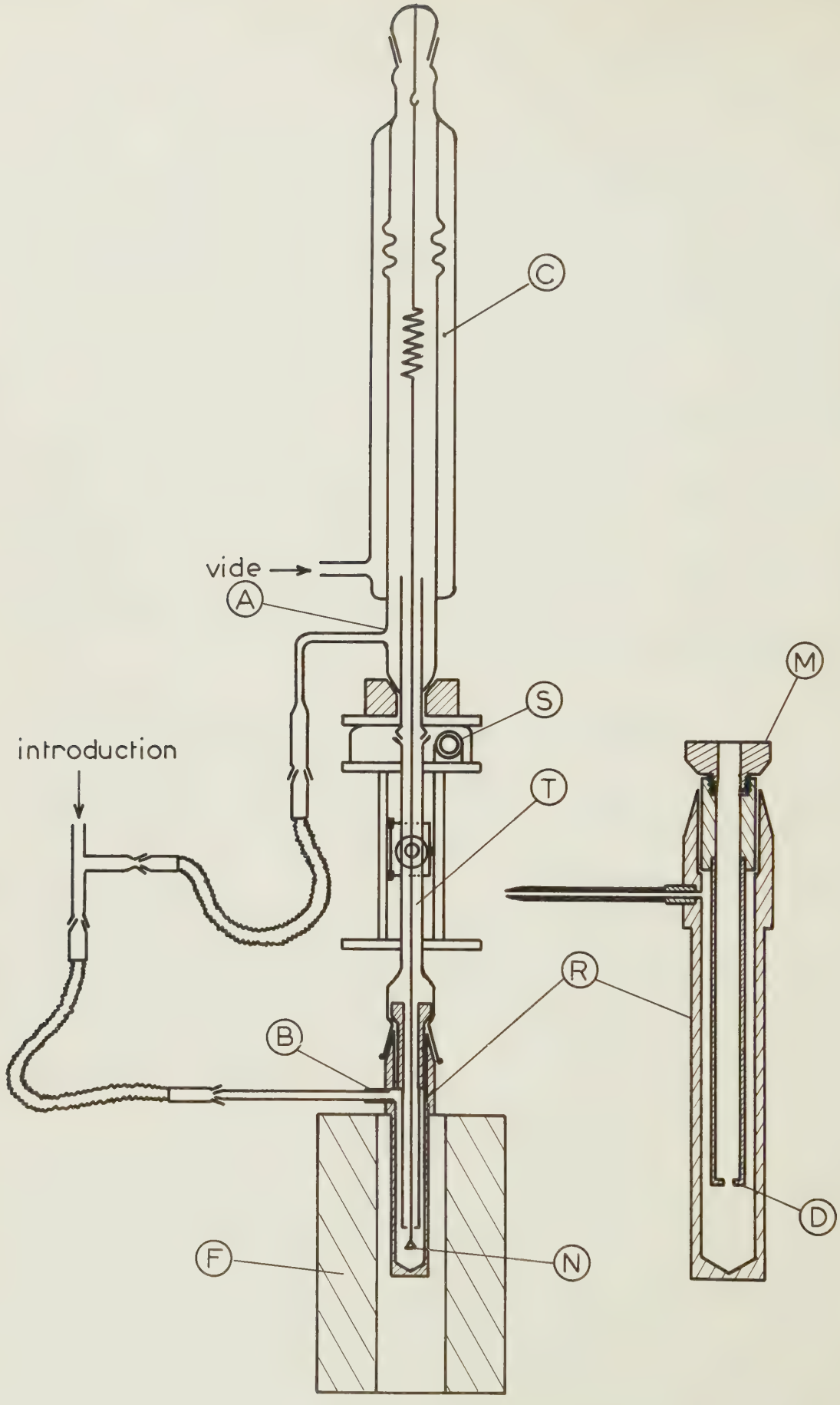


Figure 32

la pression d'équilibre P_e à la température envisagée. La variation $\log P_e = f(\frac{1}{T})$ est linéaire. L'équation de la droite s'écrit :

$$\log P_{e\ mmHg} = - \frac{4635}{T} + 10,27$$

ce qui permet de calculer l'enthalpie de formation du fluoborate de strontium $\Delta H = - 42,4$ kcal.mole^{-1}. Calorimétriquement, on trouve $\Delta H = - 38,5 \pm 4$ kcal. (62). A notre connaissance, aucune étude cinétique de cette réaction n'a été réalisée.

II - APPAREILLAGE

La cinétique de cette réaction a été suivie gravimétriquement au moyen d'une thermobalance à spirale de quartz du type Mac-Bain. Les problèmes techniques posés par ce travail ont été assez importants. Le trifluorure de bore est en effet très corrosif, attaquant à chaud le pyrex et tous les métaux sauf l'or, le platine, le nickel et certains alliages de nickel. De plus, toute trace de vapeur d'eau entraîne la formation de fluorure d'hydrogène pouvant attaquer le pyrex à froid. Nous avons donc utilisé un appareillage en pyrex pour toutes les parties de l'appareil se trouvant à la température ambiante en ayant soin d'y maintenir un vide poussé ; toutes les pièces placées dans le four sont en Inconel, or ou platine. La figure 32 donne le schéma de l'appareillage.

La spirale de quartz est suspendue à l'intérieur d'une colonne (C) à double paroi. Le vide réalisé dans l'enveloppe et la thermostatation de la pièce permettent de maintenir quasi-constante la température de la spirale. On évite ainsi que des dilatations notables de celle-ci ne perturbent les mesures.

L'augmentation de masse de l'échantillon provoque l'allongement de la spirale et le déplacement d'un cache solidaire de celui-ci. Ce déplacement est enregistré par l'intermédiaire d'un auto-suiveur SEFRAM (S). Le déplacement minimal détectable par celui-ci est 0,01 mm. Ce cache se déplace à l'intérieur d'un tube de pyrex (T) de diamètre intérieur 2 cm relié à la colonne C par un rodage sphérique et à la cellule de réaction R par un rodage conique.

La partie inférieure de l'ensemble est constituée par la cellule (R) en Inconel placée dans le four (F). Cette cellule est elle-même formée de deux pièces. Sur la pièce inférieure reposant sur le four se trouve soudée une tubulure permettant l'introduction des gaz. La seconde pièce est essentiellement un diaphragme circulaire placé

au-dessus de l'échantillon et qui présente une ouverture D à sa partie inférieure. Elle est vissée sur une pièce métallique (M) fixée dans le tube T. Ce diaphragme est ainsi rendu solidaire de la partie supérieure de la colonne. Il est donc possible de dégager facilement la nacelle contenant l'échantillon en abaissant le four.

L'introduction des gaz se fait simultanément à la base de la colonne en A et au niveau de la cellule en B. Un tube de pyrex, soudé intérieurement à la base de la colonne devant l'entrée des gaz d'une part et le diaphragme placé dans la cellule d'autre part, permettent de limiter au maximum le déplacement du ressort au moment de l'introduction. Nous avons ainsi réduit la durée des oscillations du ressort au temps nécessaire à l'égalisation des pressions, variable suivant la pression choisie et de une minute au maximum.

Le diaphragme métallique et le faible diamètre du tube T permettent d'éviter tous courants de convection. Il nous a été ainsi possible de travailler sous une pression de 760 mmHg et à une température de 350°C sans constater aucune des oscillations parasites du ressort spirale souvent signalées par différents auteurs.

La nacelle (N) contenant l'échantillon est en or : cylindrique, à fond plat, de 15 mm de diamètre, elle pèse 800 mg. Elle est suspendue par un fil de platine suffisamment fin ($\frac{5}{100}$ mm de diamètre) pour être tendu verticalement par le simple poids de la nacelle. L'ensemble des tiges de pyrex de suspension, de la nacelle et du fil de platine pèse environ 1500 mg. Nous avons utilisé des spirales de quartz de charge maximum 2300 mg dont la sensibilité est 0,25 $mm.mg^{-1}$. Nous avons vérifié fréquemment que cette sensibilité ne variait pas et qu'il n'y avait donc pas d'attaque du ressort par BF_3.

Le chauffage de la cellule est effectué au moyen d'un four ADAMEL (CT, 5 HT) monté verticalement et régulé à $\pm$ 0,5° près. La mesure de la température est faite par référence à celle indiquée par un thermocouple chromel-alumel placé à l'extérieur contre la cellule. L'étalonnage en température a été réalisé au moyen de la pièce représentée par la figure 33, mise à la place du tube (T). Le "doigt de gant" en pyrex, dans lequel est enfilé un thermocouple, passe par le trou du diaphragme et son extrémité se trouve à la position moyenne de la cellule. Ce diaphragme, en évitant les mouvements de convection, permet d'obtenir une température plus constante. Nous avons pu ainsi

Figure 33

constater l'existence d'une zone de 30 mm environ le long de l'axe du four pour laquelle la température était constante à $\pm$ 0,5°C près. Or, le déplacement maximum de la nacelle au cours de la réaction est de 15 mm.

L'ensemble de la balance Mac-Bain est relié à l'appareillage en pyrex par deux tombacs souples en inox aux extrémités desquels ont été brasés des rodages métalliques. Un vide de 5.10^{-4} mmHg est réalisé au moyen d'une pompe Beaudouin à double étage et contrôlé par une jauge PIRANI. La mesure des pressions est effectuée par un manomètre à mercure avec une précision de 0,2 mmHg. Un jeu de ballons de différents volumes permet de maintenir quasi-constante ($\Delta P > 1$ %) la pression désirée. Eventuellement, on peut réajuster cette dernière à l'aide d'une pompe de Toepler. En fin de manipulation, on vide la colonne en condensant BF_3 dans deux pièges refroidis à l'azote liquide. Le gaz est ensuite renvoyé dans les ballons en réchauffant les pièges.

L'étanchéité des robinets et des rodages est assurée par des graisses fluorées VOLTALEFF non attaquées par BF_3. La graisse VOLTALEFF 901, résistant mieux à la chaleur, a été utilisée pour le rodage conique de la cellule, refroidie en outre en permanence par un ventilateur.

III - REACTIFS

Le trifluorure de bore utilisé est un produit UGINE-KUHLMANN préalablement redistillé.

Le fluorure de strontium est un produit PROLABO pur. Broyé au mortier d'agathe et tamisé, la fraction utilisée est celle comprise entre les tamis de 40µ et 30µ. L'échantillon est réparti uniformément sur le fond de la nacelle par tamisage à travers un tamis de 40µ au moyen d'une microlance pulsant de l'azote à très faible débit.

Sa surface spécifique mesurée au B.E.T. sous krypton est $7\ m^2.g^{-1}$, ce qui correspond à un diamètre théorique des grains supposés sphériques, homogènes et non poreux $d = \frac{6}{\rho \cdot S} \simeq 0{,}2\mu$.

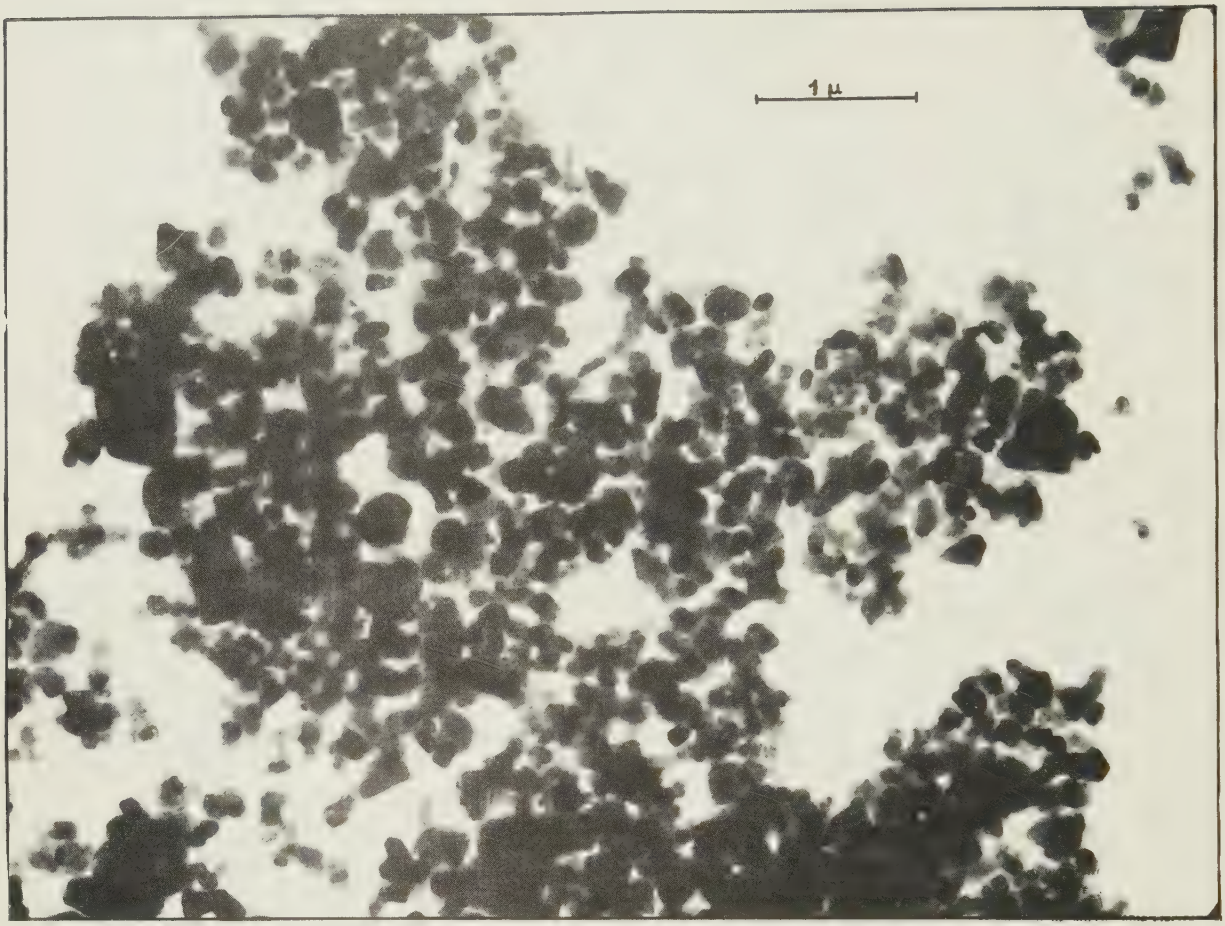


Figure 34

Au microscope électronique, on constate que le fluorure de strontium est formé de grains approximativement sphériques et dont les diamètres varient entre 0,1 et 0,3μ (figure 34). Les particules de diamètres nettement plus importants que l'on peut voir sur cette figure ne sont en réalité que des amas de grains. Nous avons en effet réalisé des photos d'un même échantillon avec un plus fort grossissement, en augmentant l'intensité du courant de faisceau de 2μ A à 12μ A. Le faisceau devenant plus pénétrant, nous avons pu mieux distinguer les grains constituant ces amas.

Nous avons opéré sur des masses de produits initiales de 18mg environ pesées avec précision. La figure 37 donne les courbes $\xi = f(t)$ obtenues à la même pression et même température (P = 353 mmHg, $\Theta = 295°C$) pour trois valeurs de m_o. Un léger freinage de la réaction, dû peut-être à la diffusion intergranulaire, peut être constaté pour $m_o = 28$ mg. Par contre, pour $m_o < 20$ mg, la cinétique semble indépendante de m_o et l'on peut supposer que le rôle des facteurs - écoulement du gaz à travers le lit réactionnel et évacuation de la chaleur produite par la réaction - est alors négligeable.

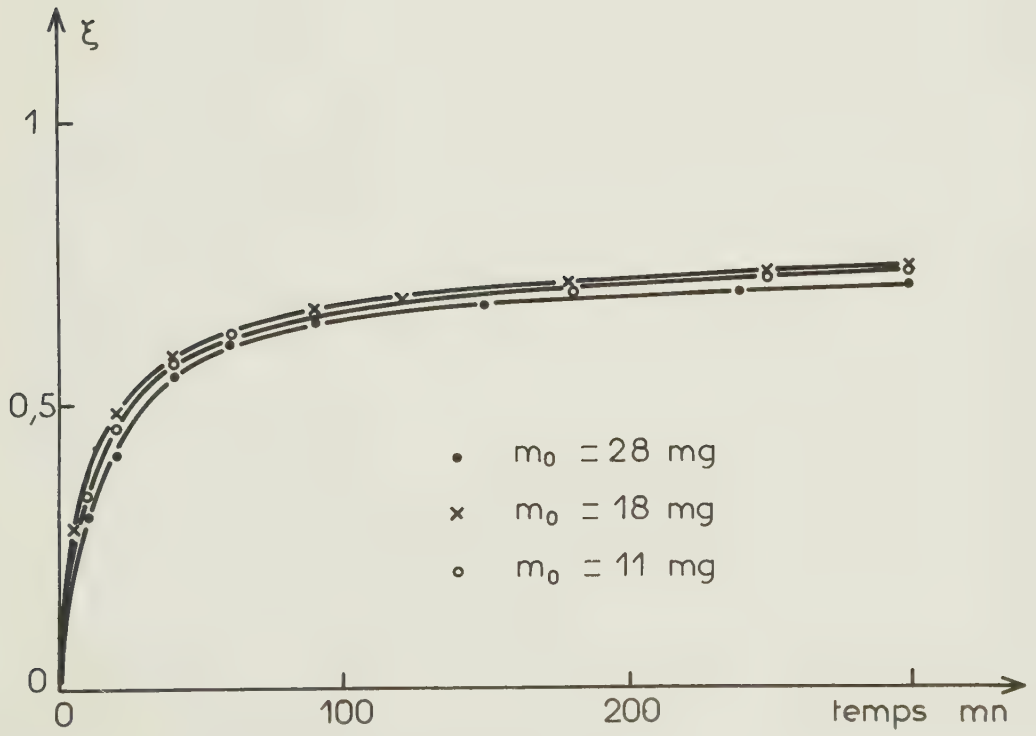


Figure 37

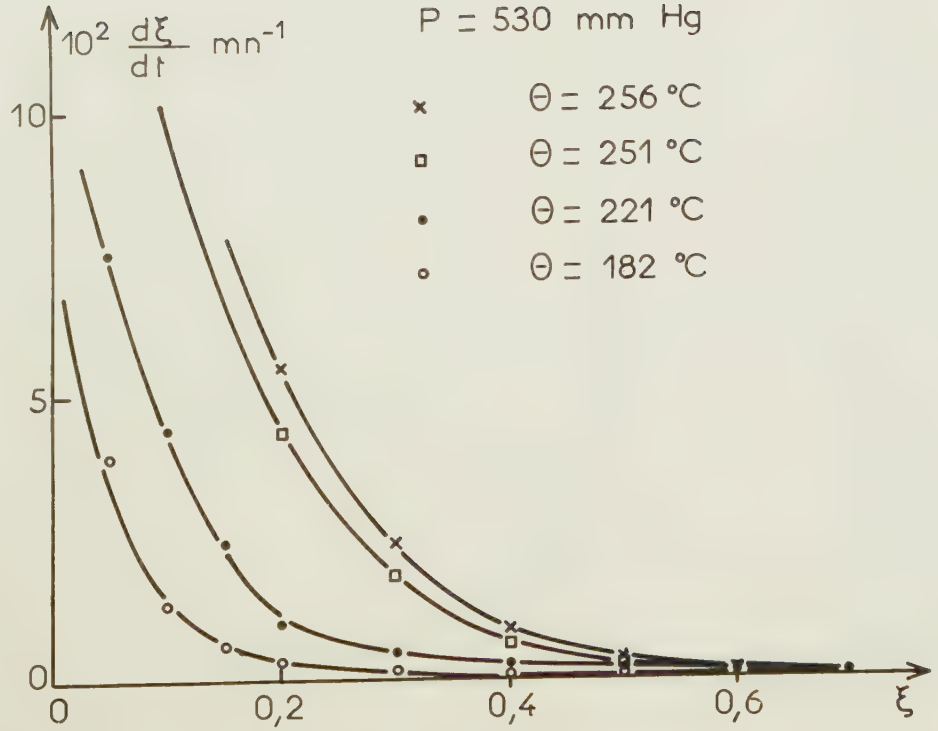


Figure 38

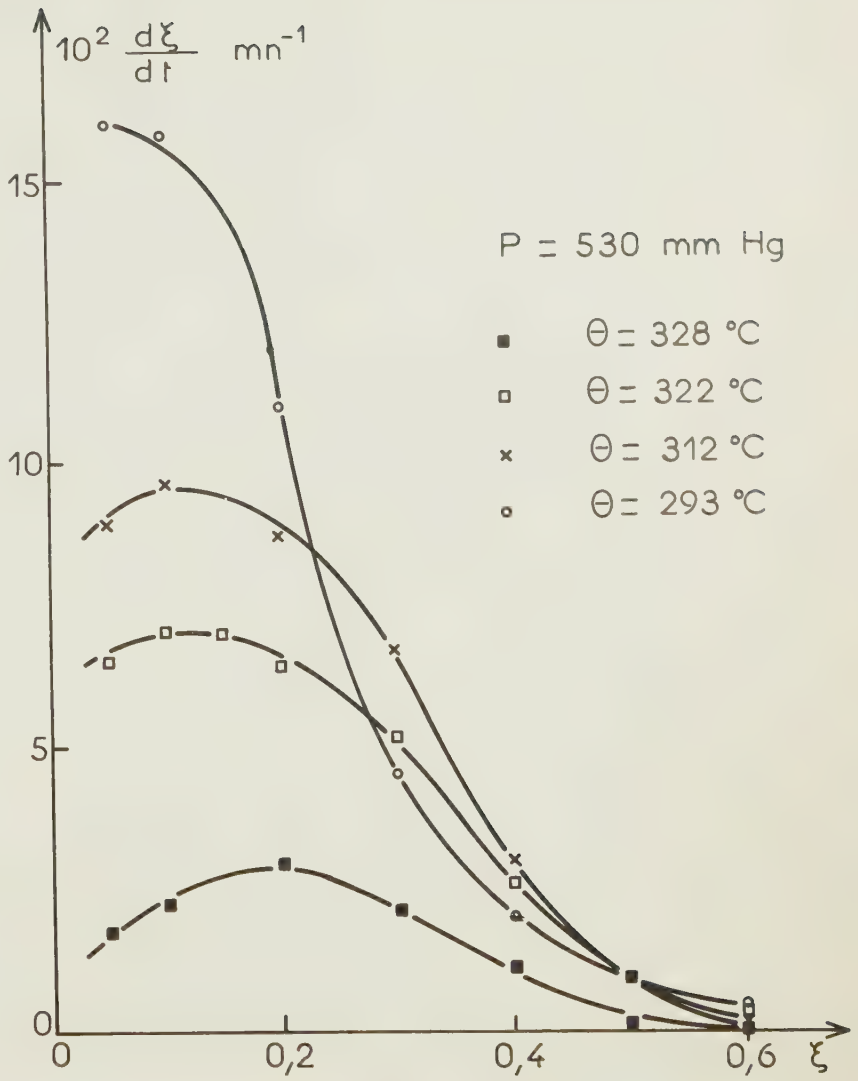


Figure 39

Influence de la température sur la cinétique de la réaction

La pression initiale étant de 530 mmHg, nous avons enregistré les variations de masse de l'échantillon au cours du temps pour des températures comprises entre 180°C et 330°C.

Les courbes cinétiques $\xi = f(t)$ obtenues sont d'allure "parabolique" sans période d'induction décelable à la précision de nos mesures pour des températures inférieures à 300°C. Pour des températures supérieures, elles prennent une forme sigmoïde. Les figures 38 et 39, donnant les variations de la vitesse de réaction $\frac{d\xi}{dt}$ en fonction du degré d'avancement, montrent bien cette évolution. En effet, la vitesse est constamment décroissante pour des températures inférieures à 290°C. Elle présente un maximum dont la position dépend de la température pour les températures supérieures. La figure 40 donne les variations de la vitesse de réaction en fonction de la température pour différents degrés d'avancement. Nous constatons qu'elle passe par un maximum à une température de 310°C environ pour les degrés d'avancement considérés.

Ce même travail, effectué sous une pression de 350 mmHg, donne des résultats analogues. Les courbes d'allure parabolique deviennent progressivement sigmoïdes lorsque la température augmente. Les figures 42 et 43, donnant les variations $\frac{d\xi}{dt} = f(\xi)$, montrent un déplacement de la position du maximum de vitesse lorsque la température varie. Les variations de la vitesse de réaction avec la température pour différents degrés d'avancement représentées sur la figure 41 passent par un maximum pour une température de 290°C environ.

IV - ETUDE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'allure parabolique des courbes obtenues pour de faibles températures de réaction permet de supposer que, dans ce cas, le processus de germination donnant naissance à l'interface réactionnel est très rapide et qu'il y a formation quasi-instantanée d'un interface continu. La progression de cet interface contrôle alors la réaction.

Nous admettons que les grains sont sphériques et que la dispersion de leur dimension autour d'une valeur moyenne est faible. D'autre part, pour une masse initiale d'environ 20 mg, l'épaisseur du lit

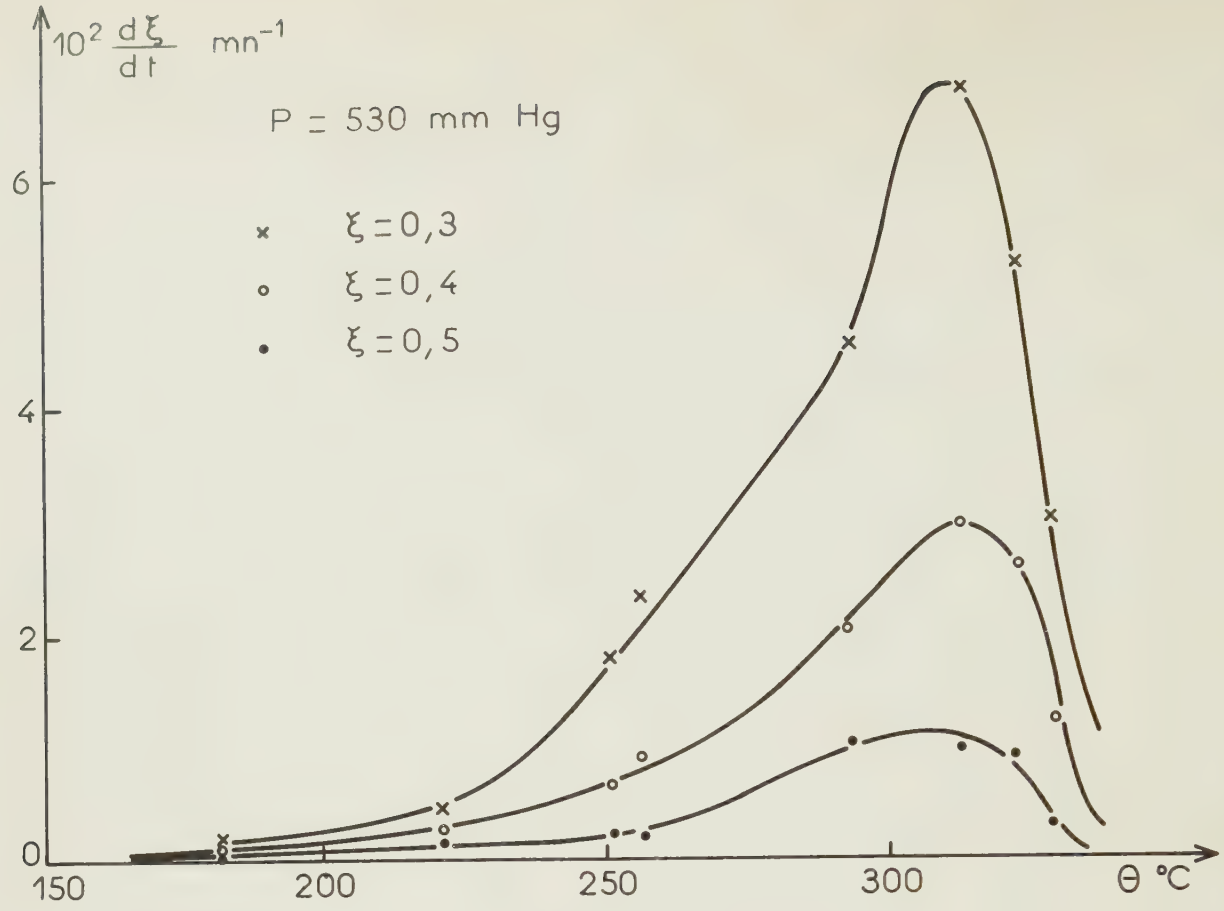


Figure 40

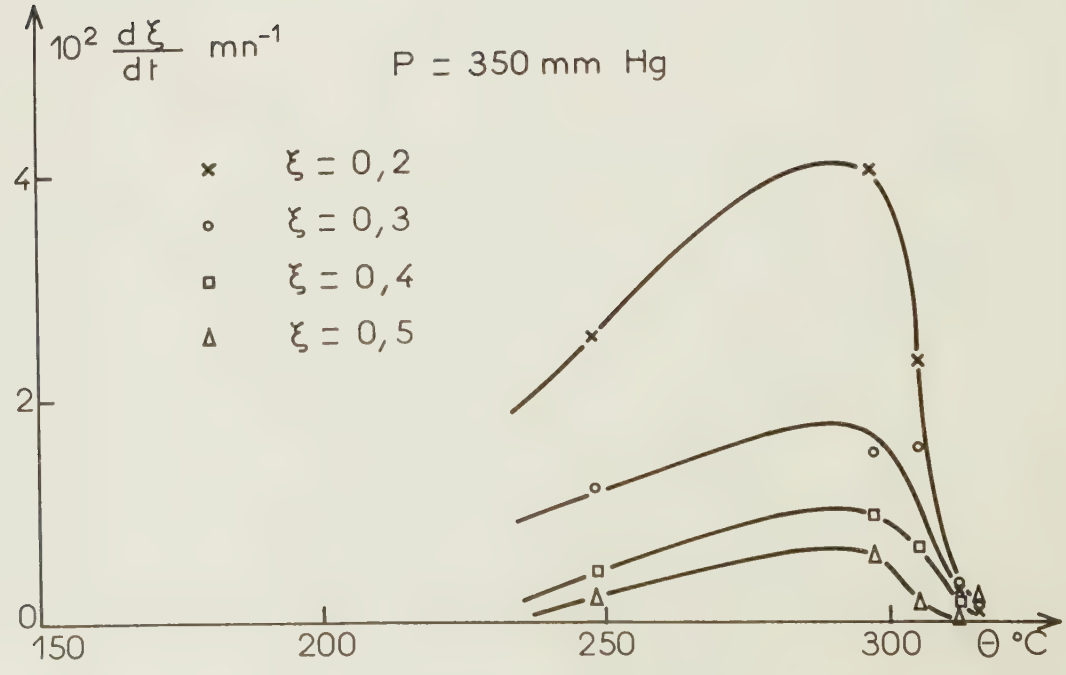


Figure 41

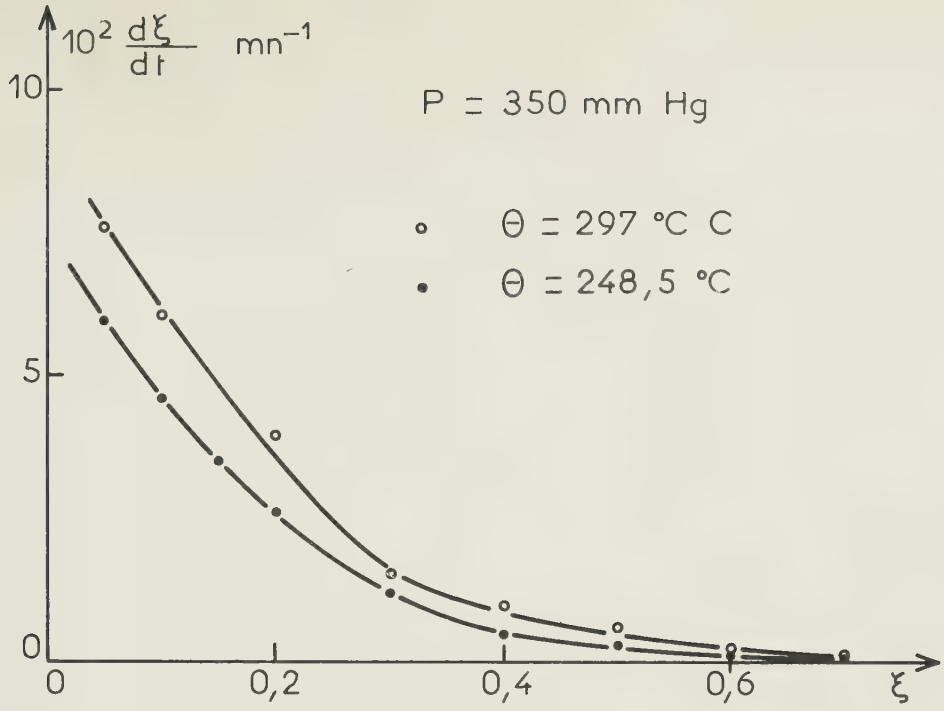


Figure 42

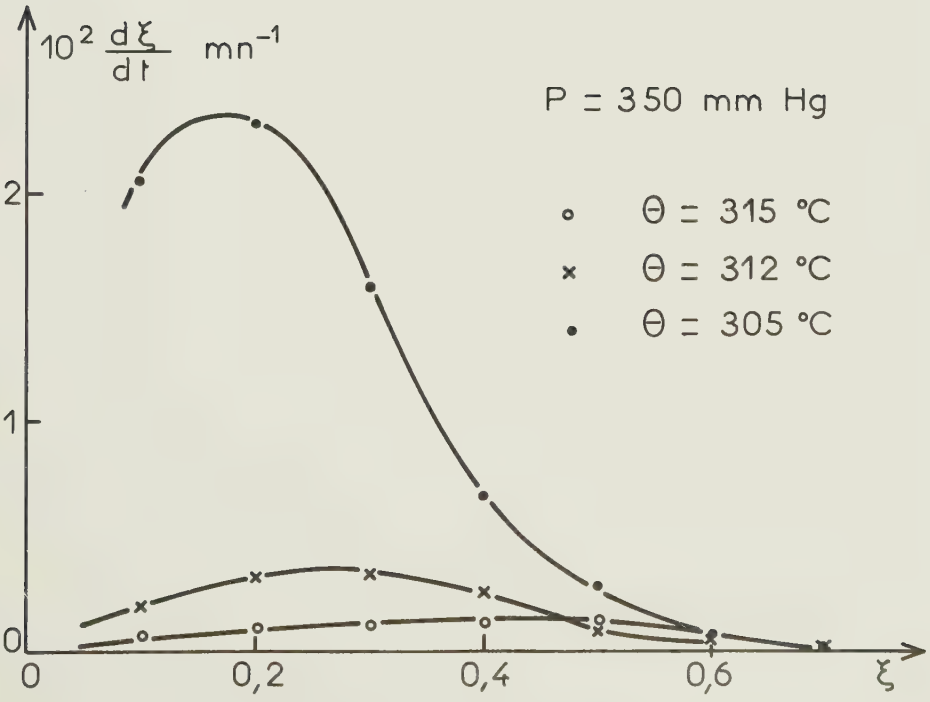


Figure 43

réactionnel est suffisamment faible pour que l'écoulement du gaz à travers celui-ci ne soit pas régulateur et que l'attaque s'effectue simultanément sur tous les grains (64).

Si la progression de l'interface s'effectue au niveau de chaque grain à vitesse radiale constante, sans freinage diffusionnel à travers la couche de fluoborate formée, la vitesse est "d'ordre" 2/3 par rapport à la masse (première partie, I, A).

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1 \ (1 - \xi)^{2/3}$$

soit en intégrant :

$$F_1(\xi) = 3\left[1 - (1 - \xi)^{1/3}\right] = k_1 \ t$$

Cependant, le coefficient de PILLING et BEDWORTH de notre réaction est $\Delta = 3{,}1$, le fluoborate couvre le fluorure. Ceci nous fait supposer que la vitesse de réaction pourrait être contrôlée par la diffusion du gaz dans le produit formé. Dans ce cas, il devrait exister entre ξ et t la relation de VALENSI (5)(6).

$$F_2(\xi) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - \xi)^{2/3} - \frac{1}{\Delta - 1}\left[1 + \xi \ (\Delta - 1)\right]^{2/3} = k_2 \ t$$

Les figures suivantes représentent les variations en fonction du temps des expressions $F_1(\xi)$, figure 44, et $F_2(\xi)$, figure 45, pour les différentes températures étudiées.

Nous constatons qu'aucun des deux paramétrages proposés ne semble convenir.

La réaction pouvait aussi être contrôlée simultanément par ces deux processus. La loi des lenteurs de VALENSI (5) s'écrit, dans ce cas (Première Partie, II):

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{K_1 \ S_1} + \frac{1}{K_{II} \ S_{II}}$$

et intégrée prend la forme :

$$t = \frac{F_1(\xi)}{k_1} + \frac{F_2(\xi)}{k_2}$$

En portant $\frac{t}{F_2(\xi)}$ en fonction de $\frac{F_1(\xi)}{F_2(\xi)}$ on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit k_1 et la pente k_2. La courbe 1 de la figure 46 représente cette variation. Nous constatons qu'elle n'est pas linéaire.

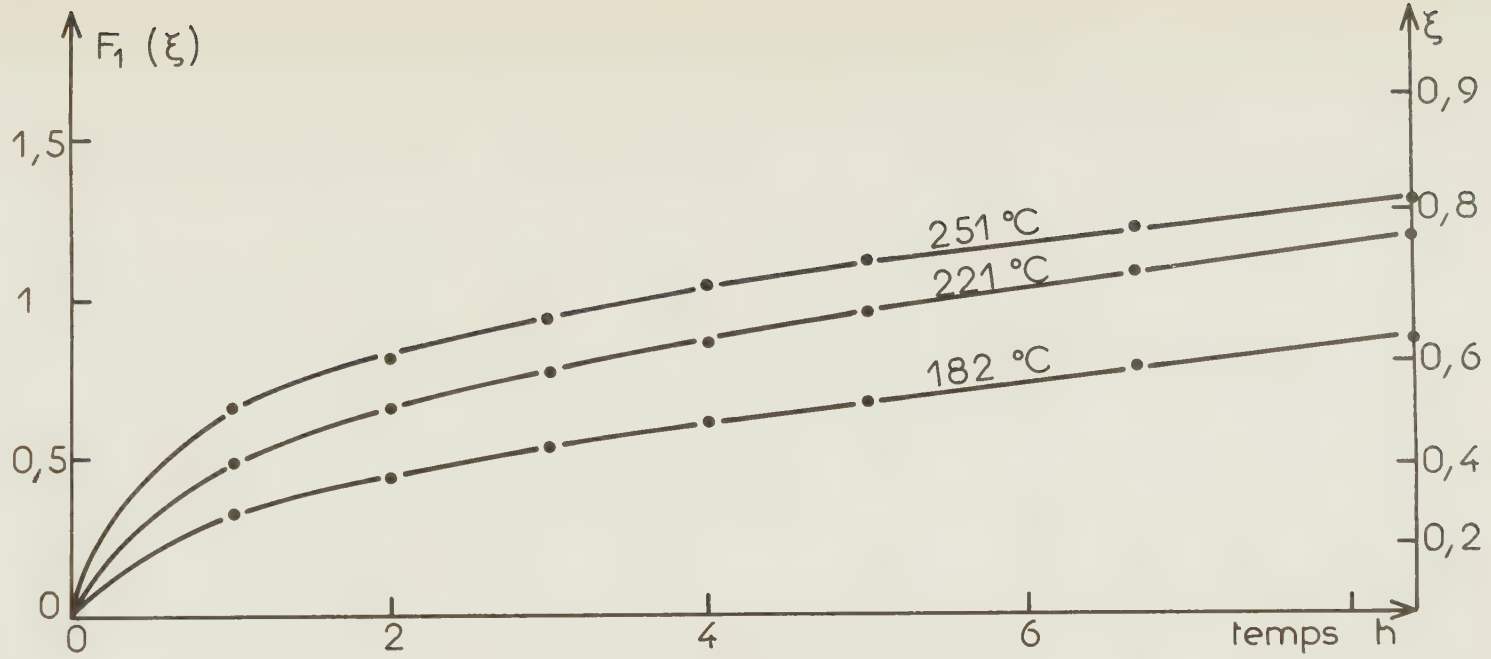


Figure 44

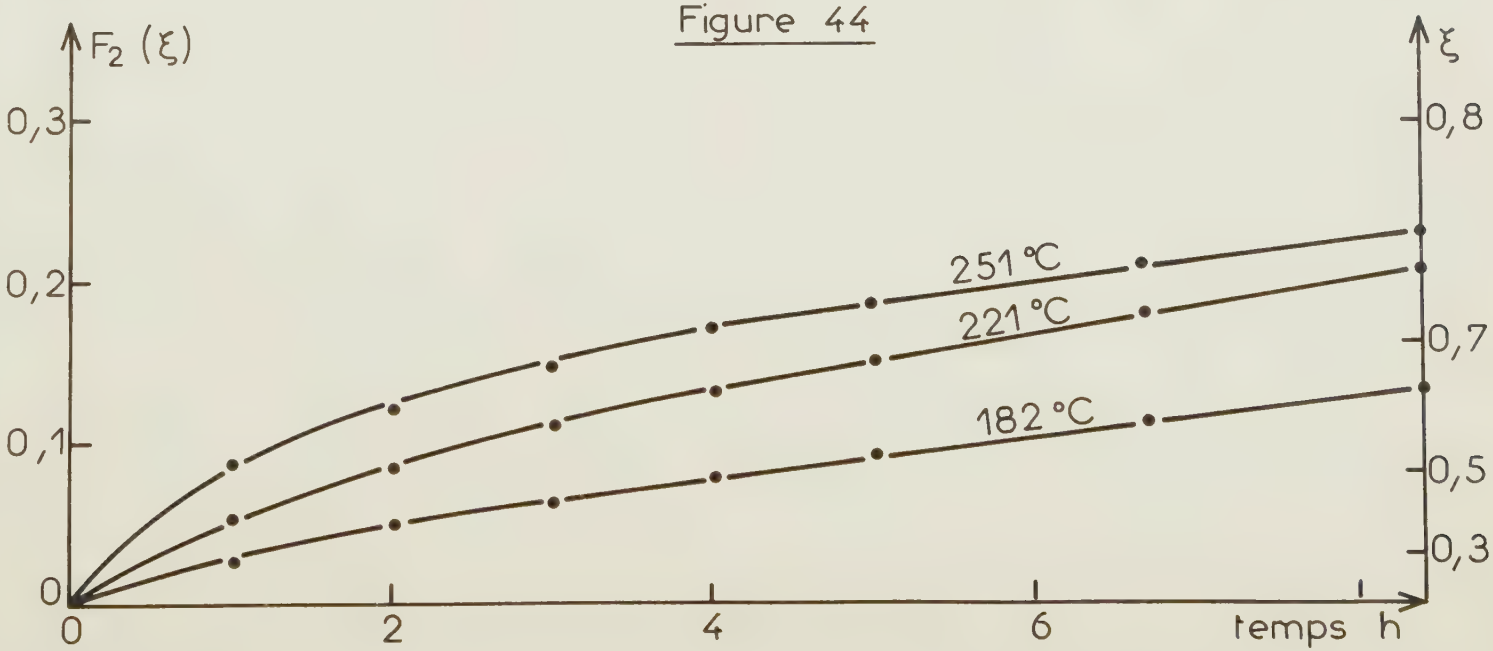


Figure 45

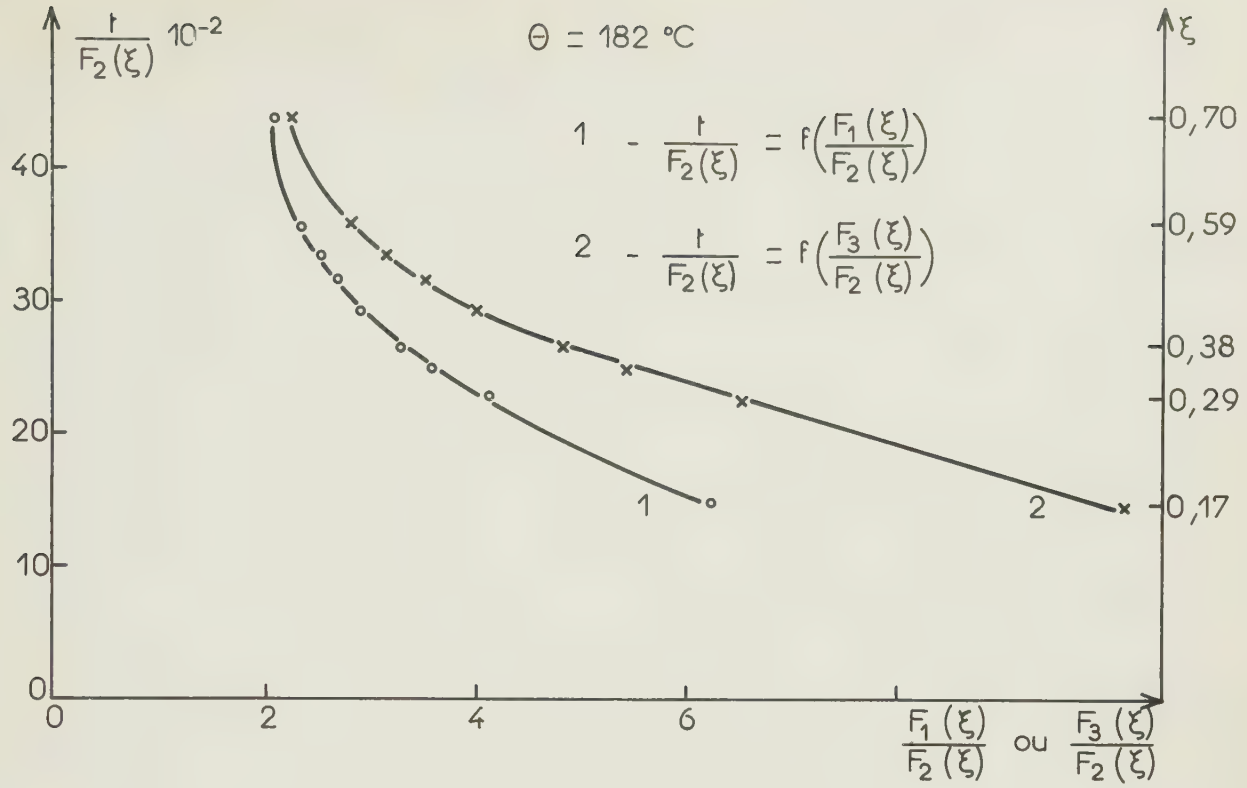


Figure 46

De la même façon, supposer le contrôle simultané de la réaction par la diffusion et la réaction interfaciale externe conduit à tracer les variations :

$$\frac{t}{F_2(\xi)} \text{ en fonction de } \frac{F_3(\xi)}{F_2(\xi)} \text{ avec } F_3(\xi) = \left[1 + (\Delta - 1)\xi\right]^{1/3} - 1$$

(Première partie, II). La courbe 2 de la figure 46 donne cette variation. On peut admettre qu'elle est linéaire pour $\xi < 0,4$ mais la pente négative de cette portion de droite conduit à une valeur négative de la constante de vitesse correspondante qui n'a pas de signification.

Nous avons alors envisagé un paramétrage empirique des courbes cinétiques de la forme $\xi^n = kt$. La figure (47) représente $\log \xi = f(\log t)$ pour différentes températures. Un tel paramétrage convient approximativement entre 180°C et 250°C. Une valeur de n peut en être tirée qui croît avec la température depuis sensiblement $n = 2,7$ à $\Theta = 182$°C à $n = 4$ à $\Theta = 251$°C.

Nous constatons que, la température augmentant donc $P-P_e$ diminuant, le régime cinétique évolue constamment. Cependant, dans un

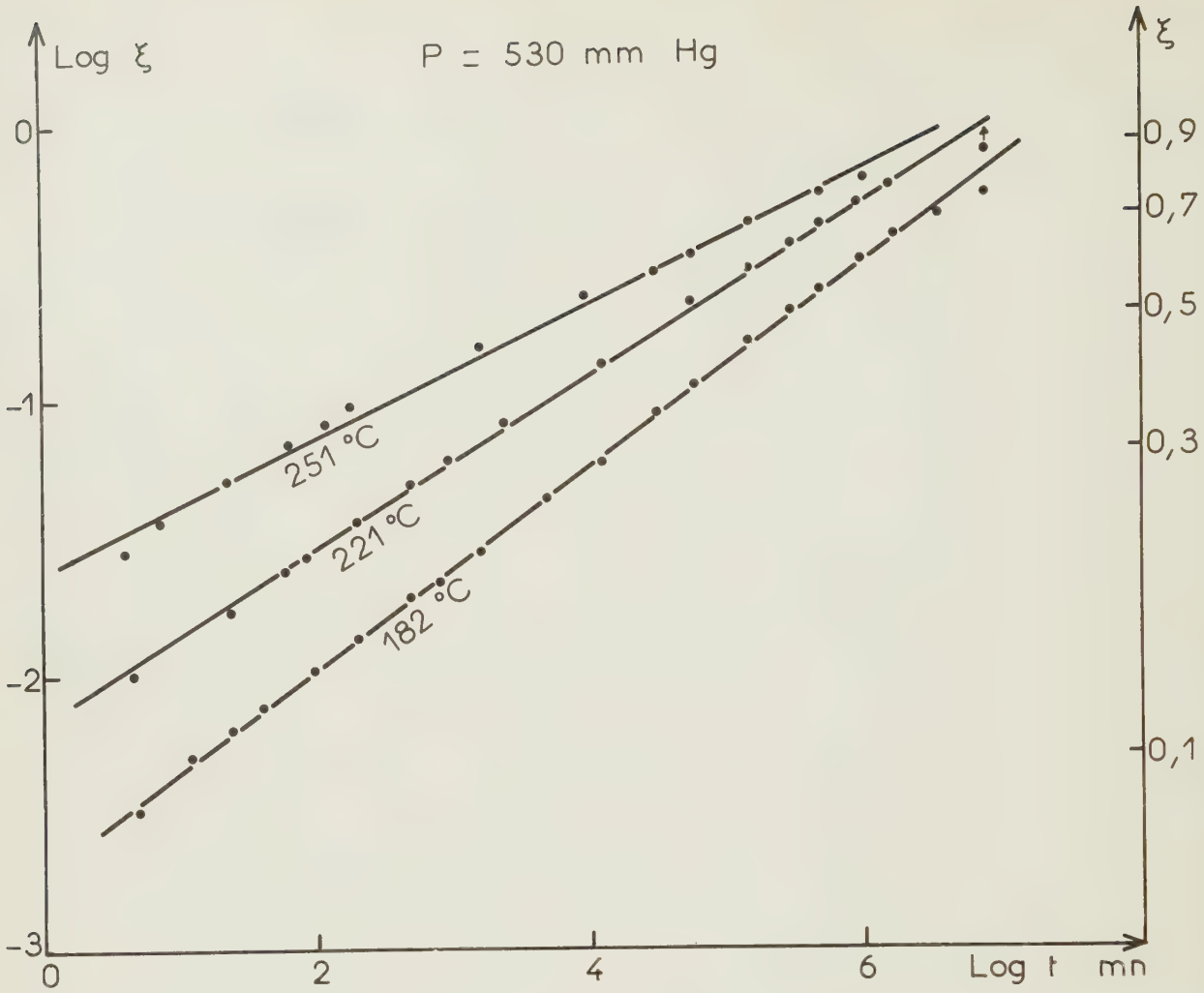


Figure 47

domaine de température inférieur à 290°C pour une pression de 530 mmHg ou 300°C pour une pression de 350 mmHg, les courbes gardent une allure parabolique, la vitesse de germination reste donc très grande par rapport à celle de croissance.

Au-delà de ces domaines, un régime sigmoïde apparaît. On peut penser que cette modification des courbes cïnétiques correspond à un changement de régime de seconde espèce (10) dû à un ralentissement de la germination. Un phénomène analogue est signalé par DE HARTOULARI (36)(65) pour la réaction Li Br + NH_3 → Li Br NH_3 lorsque, travaillant à température constante, il diminue la pression, se rapprochant ainsi de la pression d'équilibre P_e. Il attribue ce ralentissement de la germination au fait que la sursaturation en gaz adsorbé devient alors de

plus en plus faible et donc la formation des germes de plus en plus difficile. Dans notre cas, travaillant sous une même pression, augmenter la température revient, en augmentant P_e, à diminuer $P - P_e$ et donc simultanément à diminuer la sursaturation.

De même, en comparant, sur les figures 39 et 43, les courbes $\frac{d\xi}{dt} = f(\xi)$ correspondant à la même température $\theta = 312°C$ pour deux pressions différentes 530 et 350 mmHg, nous retrouvons ce même phénomène de diminution de la vitesse de germination se traduisant par un déplacement du maximum de vitesse de la réaction : en $\xi = 0,1$ pour $P = 530$ mmHg et $\xi = 0,25$ pour $P = 350$ mmHg.

Enfin, nous avons pu, par ce travail, suivre les variations de la vitesse de réaction avec la température à différents degrés d'avancement, la pression restant constante. La vitesse s'annulant lorsque $\theta = \theta_e$, température d'équilibre correspondant à la pression envisagée, elle ne peut suivre une loi d'ARRHENIUS prévoyant une croissance exponentielle ($\theta_e = 341°C$ pour $P = 530$ mmHg, et $\theta_e = 326°C$ pour $P = 350$ mmHg). On constate en effet sur les figures 40 et 41 qu'après passage par un maximum pour une température $\theta_m = 310°C$ sous $P = 530$ mmHg et $\theta_m = 290°C$ sous $P = 350$ mmHg, la vitesse décroît rapidement.

CONCLUSION

Ces premiers résultats nous ont permis de connaître la température du maximum de vitesse pour les deux pressions étudiées. Nous avons pu, de plus, constater que le régime cinétique évoluait constamment lorsqu'on se rapprochait de la température d'équilibre θ_e. Dans le domaine des plus basses températures, relativement éloignées de θ_e, le régime reste parabolique mais la variation du paramètre n avec la température traduit probablement l'influence de l'approche des conditions d'équilibre sur la cinétique de la réaction. Pour des valeurs de la température plus proches de θ_e, cette influence est beaucoup plus nette, le régime parabolique devenant alors sigmoïde par diminution de la vitesse de germination. Il sera intéressant, ultérieurement, en s'éloignant suffisamment des températures et pressions d'équilibre θ_e et P_e, de délimiter un domaine dans lequel le régime cinétique ne soit pas perturbé ; il sera alors possible de le mieux définir et, à partir de là, de préciser son évolution lorsqu'on se rapproche des conditions d'équilibre.

C O N C L U S I O N

Ce travail a été essentiellement consacré à l'étude de l'influence de l'approche des conditions d'équilibre sur la cinétique de réactions hétérogènes du type solide + gaz $\rightleftharpoons$ solide et ceci pour deux systèmes différents :

$$U + H_2 \rightleftharpoons UH_3 \qquad \text{et} \qquad Sr\,F_2 + 2BF_3 \rightleftharpoons Sr(BF_4)_2$$

Nous avons tout d'abord déterminé quels étaient les processus contrôlant les cinétiques loin des conditions d'équilibre. Nos résultats nous conduisent à penser que, au cours de l'attaque de l'uranium massif par l'hydrogène, deux processus interviennent simultanément ; d'une part, sur la surface directement accessible au gaz, l'apparition des germes et leur croissance au sein du solide provoquant un éclatement de celui-ci et, d'autre part, un freinage de cette réaction par la diffusion en phase gazeuse de l'hydrogène dans les "canaux" créés par l'attaque. Dans le cas du métal divisé, de nombreux germes potentiels existant initialement à la surface, la germination est pratiquement instantanée et la diffusion du gaz entre les grains et dans les "canaux" du solide contrôle la réaction. L'allure parabolique des courbes obtenues dans le cas de la réaction de BF_3 sur $Sr\,F_2$ montre que la germination est instantanée, l'avancement de l'interface freiné par la diffusion du gaz à travers la couche de fluoborate formé contrôle la réaction.

La vitesse de telles réactions équilibrées ne varie pas avec la température suivant une loi d'ARRHENIUS mais passe par un maximum pour une température Θ_M. Nous avons déterminé la valeur de cette température pour les deux réactions envisagées. Dans le cas de l'hydrogénation de l'uranium, une étude approfondie des effets thermiques de la réaction nous a permis tout d'abord d'obtenir des conditions de réactions quasi-isothermes sur le métal massif et de connaître ainsi la

valeur exacte de Θ_M. Nous avons pu ensuite corriger les courbes cinétiques non isothermes obtenues avec le métal divisé et constater que la valeur correspondante de Θ_M était largement inférieure à celle du métal massif. L'explication de ce décalage peut être trouvée dans la différence existant entre les processus cinétiques régulateurs : dont la variation avec la température n'est pas la même. La position de ce maximum de vitesse a été déterminée dans le cas de la synthèse du fluoborate. Elle dépend de la pression sous laquelle la réaction est effectuée.

Les lois cinétiques proposées représentent correctement les résultats obtenus pour des températures et des pressions suffisamment éloignées des valeurs Θ_e et P_e correspondant à l'équilibre. Lorsque, à pression constante, on augmente la température se rapprochant ainsi de Θ_e, la cinétique de la réaction se modifie pour des valeurs de la température relativement éloignées de Θ_e. Ainsi, la loi cinétique proposée pour l'hydrogénation de l'uranium, bien que contenant le degré d'avancement à l'équilibre ξ_e, convient de moins en moins bien lorsque la température est supérieure à250°C, température pour laquelle la pression d'équilibre n'est que de quelques mmHg. La valeur de Θ_M est très inférieure à Θ_e. De même, dans le cas de la synthèse du fluoborate de strontium, bien avant que ne se produise le changement de régime de seconde espèce correspondant au ralentissement de la germination, on constate une évolution continue de l'allure des courbes cinétiques. L'équilibre se fait sentir du point de vue cinétique dans une région où P_e est pratiquement nulle. Il semble d'ailleurs que ceci soit un phénomène assez général. Ainsi, dans le cas de la transformation étain blanc $\longrightarrow$ étain gris sous pression atmosphérique, la température d'équilibre est 18°C. Cependant, la vitesse de la transition n'est mesurable qu'au-dessous de - 15°C et le maximum se produit à - 48°C.

B I B L I O G R A P H I E

1 - E.G. PROUT, F.G. TOMPKINS - Trans. Faraday Soc., (1944), 40, 488 ; (1947), 43, 148.

2 - B. DELMON - Rev. Inst. Franç. du Pétrole, (1961), XVI, 1477-1509.

3 - B. DELMON - Rev. Inst. Franç. du Pétrole, (1963), XVIII, 3, 475 ; 4, 541 ; 5, 760.

4 - K.L. MAMPEL - Z. Phys. Chem., (1940), A 187, 43-57 et 235-249.

5 - G. VALENSI - J. Chim. Phys., (1950), 47, 489

6 - M. BILLY et G. VALENSI - J. Chim. Phys., (1956), 53, 832.

7 - M.B. PILLING et R.E. BEDWORTH - J. Inst. Metals, (1923), 29, 529 ; Ind. Eng. Chem., (1925), 372.

8 - J. BESSON et P. SARRAZIN - J. Chim. Phys., (1968), 65, 1957.

9 - P. BARRET - C. R. Acad. Sci., (1968), 266, 742-745.

10 - P. BARRET - Conférence de la Société de Chimie Physique, J. Chim. Phys., (1968), 65, 769-770.

11 - SIEVERT et BERGNER - Berichte, (1912), 45, 2576.

12 - F. H. DRIGGS - U.S. Patent. n° 18 35 024, (1931).

13 - F.H. SPEDDING, A.S. NEWTON, J.C. WARF, O. JOHNSON, R.W. NOTTORF, I.B. JOHNS et A.M. DAANE - Nucleonics, (1949), 4, 4.

14 - J. THEWLIS - Nature, (1951), 168-198.

15 - J. BESSON et J. CHEVALLIER - C.R. Acad. Sci., (1964), 258, 5888-5891.

16 - MOGARD et CABANE - Rev. Metall., (1954), 9, 617.

17 - R.N.R. MULFORD, F.H. ELLINGER et W.H. ZACHARIASEN - J. Am. Chem. Soc. (1954), 76, 297.

18 - R. CAILLAT, CORIOU, P. PERIO - C. R. Acad. Sci., (1952), 237, 812.

19 - R.E.RUNDLE - J. Am. Chem. Soc., (1947), 1719-22.

20 - R.E. RUNDLE - J. Am. Chem. Soc., (1951), 4713.

21 - G.G. LIBOWITZ et T.R.P. GIBBS Jr. - J. Phys. Chem., (1956), 60, 510.

22 - G.G. LIBOWITZ - J. Appl. Phys., (1962), 33, 399-405.

23 - G.G. LIBOWITZ - J. Chem. Phys., (1957), 27, 514-518.

24 - J. CHEVALLIER - Thèse, Grenoble (1965), n° 476.

25 - P.H. GUINET - J. Nucl. Mat., (1968), 25, 24.

26 - T.R.P. GIBBS, J.J. Mc SHARRY, H.W. KRUSWITZ Jr. - J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 6203.

27 - B.M. ABRAHAM et H.E. FLOTOW - J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 1446.

28 - G.G. LIBOWITZ et T.R.P. GIBBS Jr. - J. Phys. Chem., (1957), 61, 793.

29 - E. WICKE et K.L. OTTO - Z. Physik Chem., (1962), 31, 222-48.

30 - B.M. ABRAHAM et H.E. FLOTOW - J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 1446.

31 - J.E. BURKE et C.S. SMITH - J. Am. Chem. Soc., (1947), 69, 2500.

32 - W.M. ALBRECHT et M.W. MALLETT - J. Electrochem. Soc., (1956), 103, 404.

33 - W.M. ALBRECHT et M.W. MALLETT - J. Electrochem. Soc., (1958), 105, 610.

34 - Y. ADDA - Rapport C.E.A. (1958), n° 757.

35 - N.P. GALKINE, B.N. SOUDARIKOF, I.D. CHUCHKOF, B.I. TARASOF - Tr. Mosk. Khim. Technol. Inst., (1963), 43, 67-71.

36 - R. DE HARTOULARI et L.C. DUFOUR - Bull. Soc. Chim., (1969), 9, 3017.

37 - B. DELMON - Thèse publiée par Rev. Inst. Franç. du Pétrole, (1965), 20, n° 4, 5, 6.

38 - L. WEIL - Echanges Thermiques (nouveau cours), Grenoble, 1964.

39 - J.P. AUFFREDIC - C. R. Acad. Sci., (1966), 263, 1093.

40 - J.P. AUFFREDIC et P. VALLET - C. R. Acad. Sci., (1967), 264, 815.

41 - H. MAURAS - Bull. Soc. Chim., (1960), 260.

42 - H. MAURAS - J. Chim. Phys., (1969), 66, n° 4, 623 et n° 9, 1561.

43 - A.M. MARKEVITCH - Arm. Khim. z. (1966), 19, 480.

44 - J.C. MULLER et R. GIBERT - J. Chim. Phys., (1969), 2, 348.

45 - C. MOREAU et J. PHILIPPOT - C. R. Acad. Sci., (1968), 266, 204.

46 - R. GIBERT - Génie chimique - Transmission de la chaleur - Eyrolles, Paris, (1963), 29.

47 - G. BAUDIN, J. BESSON, P. BLUM et J. CHEVALLIER - J. Nucl. Mat. (1963), 10, 173-181.

48 - L.C. DUFOUR - Thèse d'Etat, Dijon, (1965), n° 79.

49 - R.J. BARD, J.P. BERTINO et D.L. BUNKER - Ind. Eng. Chem., (1961), 53, 1003.

50 - R.M. ALIRE et J.H. CRARY - J. Chem. Phys., (1966), 45, 11, 3958.

51 - S.C. LIANG - J. Phys. Chem., (1952), 56, 60.

52 - A.J. ROSENBERG et C.S. MARTEL - J. Phys. Chem., (1958), 52, 457.

53 - R.E. RANG et S.J. TEICHNER - J. Chim. Phys., (1967), 2, 401.

54 - J.M. HAYNES - J. Phys. Chem., (1962), 66, 182.

55 - G.A. NICOLAON et S.J. TEICHNER - J. Chim. Phys., (1969), 1, 128.

56 - P.H. EMMETT et S. BRUNAUEK - J. Amer. Chem. Soc., (1937), 59, 1553.

57 - E.W. THIELE - Ind. Eng. Chem., (1939), 31, 916.

58 - "Les Carbones" - (1965), 2, p. 286 - Masson, Paris.

59 - "Heterogeneous Catalysis" - (1967), p. 216 - Academic Press, New York.

60 - F. AMILHAT-CARALP, L. CASAHOURSAT, M. DESTRIAU - Bull. Soc. Chim. (1966), 11, 3594.

61 - R. DE PAPE et J. RAVEZ - C. R. Acad. Sci., (1962), 254, 4171.

62 - R. DE PAPE et J. RAVEZ - C. R. Acad. Sci., (1964), 259, 3549.

63 - R. DE PAPE - Thèse, Bordeaux, n° 115.

64 - P. BARRET et L. BONNETAIN - Bull. Soc. Chim., (1961), 576.

65 - R. DE HARTOULARI - C. R. Acad. Sci., (1968), 267, 440-443.

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1970

Le Doyen,

J. VALADE